

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Янушевська Олена Іванівна

УДК: 661.632:658.691:541.127

ДИСЕРТАЦІЯ

ВОДООЧИСНА ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ РІЗАННЯ
МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

05.17.21 - Технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.І. Янушевська

Науковий керівник: Супрунчук Володимир Ілліч, кандидат хімічних наук,
доцент

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Янушевська О.І. Водочисна технологія утилізації відходів різання монокристалів кремнію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2018.

У вступі наведено актуальність теми, де обґрунтована екологічна і економічна доцільність регенерації карбіду кремнію (SiC) з кремнійвмісних відходів та очищення промивних розчинів процесу регенерації від іонів важких металів. Сформовано мету і задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі акцентовано увагу на небезпечному для довкілля впливі токсичних важких металів (Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)), проведено аналіз існуючих методів очищення води від іонів важких металів з підсумковим порівнянням різних способів. Приведено критичний аналіз методів розділення та осадження суспензій з використанням флокулянтів із виявленням переваг використання останніх.

Проаналізовано походження різних видів кремнійвмісних відходів, їх переробки та утилізації. Наведено технологічні вимоги щодо хімічного та гранулометричного складів карбіду кремнію з метою подальшого його використання. Запропоновано метод вилюговування важких металів з кремнійвмісних відходів хлоридною кислотою та обґрунтовано ефективність застосування полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) як флокулянта.

Таким чином, запропоновано комплексний підхід щодо регенерації SiC з кремнійвмісних шламів, який передбачає:

– досягнення технічних вимог щодо хімічного і гранулометричного складів регенованого SiC, необхідних для подальшого використання SiC в металургійних виробництвах;

– очищення одержаних промивних розчинів процесу регенерації SiC від іонів важких металів реагентно-флокуляційним методом з використанням гідроксиду кальцію та флокулюючих властивостей ПГМГ для седиментації і фільтрування гідроксидів металів-полютантів.

У другому розділі представлено методики експерименту, опис експериментально-лабораторних установок, використані матеріали, обладнання, й хімічні реактиви для очищення промивних розчинів кислотної відмивки процесу регенерації карбиду кремнію.

У третьому розділі наведено результати дослідження, які характеризують взаємодію іонів металів-полютантів з ПГМГ.

Використано метод полярографії, в процесі якого досліджено відновлення іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) з розчинів без ПГМГ та в його присутності.

Встановлено, що полярографування системи Pb(II)-ПГМГ та Cd(II)-ПГМГ викликає лише зниження граничного струму відновлення відповідних аквакомплексів, зсув потенціалу напівхвилі процесу відновлення не спостерігається. Зменшення значення граничного струму відновлення може свідчити про взаємодію Cd(II) та Pb(II) з ПГМГ з утворенням важкорозчинних сполук, які участі в процесі відновлення не приймають. Виявлено, що полярографічне відновлення цинку із системи Zn(II)-ПГМГ та купруму із системим Cu(II)-ПГМГ відбувається із значним негативним зсувом потенціалу напівхвилі (– 660 мВ) для Zn(II)-ПГМГ і (–181 мВ) для Cu(II)-ПГМГ) в порівнянні з катодним відновленням Zn(II) і Cu(II) з аквакомплексів. До того ж, різке зниження дифузійного струму відновлення сполук типу Zn(II)-ПГМГ і Cu(II)-ПГМГ при збільшенні концентрації ПГМГ, скоріш за все, вказує на перехід малорозчинних сполук в осад.

Таким чином, виявлено утворення малорозчинних комплексних сполук типу $[\text{MeOH-ПГМГ}]^+$ для Cu(II) і Zn(II) та взаємодію Pb(II) і Cd(II) з ПГМГ з утворенням важкорозчинних гідроксосолей типу $[\text{MeOH-ПГМГ}]\text{Cl}$.

Дослідження методом рН-метрії зміни рН середовища суміші розчинів солей металів-полютантів (Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)) з розчином ПГМГ

показали зменшення рН реагуючої системи, що підтверджує взаємодію іонів металів з гуанідиноювою групою ПГМГ за рахунок заміщення іону гідрогену (H^+) на гідролізований іон металу ($Me(OH)^+$). Утворення хімічного зв'язку між $Fe(III)$ та ПГМГ досліджено методом спектрофотометрії.

Висновки про взаємодію іонів металів-полютантів, отриманих методами полярографії, рН-метрії, спектрофотометрії обґрунтовано ІЧ-спектрометричними дослідженнями Me -ПГМГ-агрегатів. Підтверджено утворення малорозчинних комплексних сполук $Fe(III)$, $Cu(II)$ і $Zn(II)$ з ПГМГ і сполук $Pb(II)$, $Cd(II)$ з ПГМГ по типу важкорозчинних гідроксосолей.

З метою виявлення доцільності використання ПГМГ як флокулянту досліджено вплив дози ПГМГ на швидкість седиментації гідроксидів металів-полютантів, встановлено раціональні концентрації ПГМГ($(5,2 \div 7,8)$ мг/дм³) для процесу седиментації гідроксидів. Проведений седиментаційний аналіз суспензій гідроксидів $Fe(III)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ свідчить про укрупнення агрегатів гідроксидів у присутності ПГМГ в $(1,5 \div 2,5)$ рази.

За даними седиментаційних досліджень, в процесі яких спостерігалось прискорення седиментації у присутності ПГМГ, розраховано мінімальні та максимальні значення радіусів частинок суспензії $Pb(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$. Відмінності в диференційних кривих розподілу частинок $Pb(OH)_2$ за розмірами з ПГМГ та без нього вказують на те, що без поліелектроліту в розчині домінують частинки розміром $(6 \div 7)$ мкм, а його наявність призводить до того, що розмір переважної більшості частинок зростає до $(10,5 \div 12)$ мкм.

Для частинок $Fe(OH)_3$ додавання ПГМГ також показало збільшення радіусу з $(9,2 \div 11)$ мкм до $(14 \div 17)$ мкм, що вказує на флокулюючу дію ПГМГ по відношенню до $Pb(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$.

Встановлено збільшення швидкості фільтрування суспензій гідроксидів досліджуваних металів ($Fe(III)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$) в $(1,5 \div 2)$ рази при додаванні раціональної дози ПГМГ та зменшення вологоємності осадів після фільтрування. Значення вологоємності осадів для гідроксидів $Fe(III)$ і $Pb(II)$, розраховані за даними об'ємів отриманих фільтратів, показує зменшення вологоємності на

(7÷14)%. Термогравіметричне дослідження відфільтрованого осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у присутності ПГМГ корелює з вище отриманими даними, що підтверджує здатність ПГМГ зменшувати вологоємність осадів і спричиняти флокулюючу дію.

У четвертому розділі методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового та лазернодифракційного аналізів проведено дослідження фізико-хімічних властивостей кремнійвмісного шламу до та після процесу кислотної відмивки іонів важких металів-полютантів хлоридною кислотою, які доводять ефективність запропонованого методу і дозволяє отримати регенований SiC з характеристиками, прийнятними для його подальшого використання.

Збільшення швидкості фільтрування суміші гідроксидів металів після осадження їх з промивних розчинів вилуговування при регенерації SiC з використанням раціональної концентрації ПГМГ (9,8 мг/дм³) в 2 рази свідчать про його ефективні флокулюючі властивості.

Електронномікроскопічні дослідження зразків відфільтрованої суміші гідроксидів металів без ПГМГ та у його присутності показали суттєве збільшення розмірів агрегатів гідроксидів металів з ПГМГ на відміну від дрібнодисперсних часточок гідроксидів металів у відсутності поліелектроліту, що здатне суттєво прискорювати процес фільтрування.

Отже, враховуючи результати проведених досліджень можна стверджувати, що при реагентному осадженні іонів важких металів-полютантів з подальшим додаванням ПГМГ як флокулянта та комплексоутворювача, відбувається взаємодія ПГМГ з поверхневими гідролізованими іонами $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ твердої фази гідроксидів металів-полютантів.

Запропоновано принципову технологічну схему процесу кислотної відмивки іонів важких металів зі кремнійвмісного шламу та очищення промивних розчинів цього процесу до значень концентрацій іонів металів, які задовольняють санітарним нормативам до води для скидання у систему каналізації або подальшого використання.

Ключові слова: полігексаметиленгуанідин, карбід кремнію, важкі метали, промивні розчини регенерації SiC, флокулянт, седиментація, фільтрування, вологоємність осадів.

Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Букет А.И. Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами Pb(II) // праці Одеського політехнічного університету – 2013. – том 30. – випуск №3(42). – С .205–208.

2. Янушевська О.І., Литвиненко П.Л. Аналітичний метод оцінювання константи нестійкості та координаційного числа комплексної сполуки міді та полігексаметиленгуанідину // Збірник наукових праць: «Сучасні проблеми моделювання». – 2017. – вип. №8. – С.165–170.

3. Астрелін І.М., Янушевська О.І., Іванюк О.В. Регенерація SiC кислотною обробкою шламу різання монокристалічного кремнію та реагентно-флокуляційне очищення утворених промивних вод // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – 2017. – вип. № 57. – С.22–26.

4. О. І. Янушевська, В. І. Супрунчук, О. І. Букет, О. В. Іванюк Особливості утворення та ідентифікації важкорозчинних та комплексних сполук полігексаметиленгуанідина з Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) у водних розчинах // Східно-Європейський журнал передових технологій (Scopus). – 2016. – 3/6 (81). – С. 4–8.

5. Е.И. Yanushevskaya, V.I. Suprunchuk, E.V. Ivanyuk Polihexamethyleneguanidine's influence on hydroxides of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions filterability // Journal of water chemistry and technology. (Scopus). – 2016. – 38, #5. – P. 497–507 .

6. Пат. на корисну модель 115655, UA, МПК C02F 1/28, C02F 1/62. Спосіб очищення стічної води від іонів важких металів: Янушевська О.І. (UA), Супрунчук В.І. (UA), Нижник Т.Ю. (UA). - № u 2016 10815; заявл. 28.10.2016; опубл. 25.04.2017, бюл № 8. – 4 с.

7. Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Букет А.И. Особенности взаимодействия полигексаметиленгуанидина с $Zn(II)$ // Сборник научных трудов SWorld. – 2014. – том 30. – выпуск №4(37). – С.80–83.

8. Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Нижник Т.Ю. Использование полигексаметиленгуанидина в процессе очистки сточных вод при регенерации кремнийсодержащего шлама // Сборник научных трудов SWorld. – 2015. – том 14. – выпуск №1(1). – С.3–5.

9. Янушевська О.І. Перспектива вилучення іонів важких металів з води за допомогою полігексаметиленгуанідинових комплексів // Янушевська О.І., Супрунчук В.І.: Збірник наукових праць IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – м. Київ, 2013. – С. 266.

10. Янушевская Е.И. Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами купрум(II) // Янушевская Е.И., Нижник Т.Ю., Супрунчук В.И.: Сборник статей 5-ой Восточно-Европейской конференции «Опыт и молодость в решении водных проблем» IWA. – м. Київ, 2013. – С. 206–210.

11. Янушевская Е.И. Применение полигексаметиленгуанидина для очистки воды от ионов тяжелых металлов // Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Букет А.И., Нижник Т.Ю.: Збірник тез міжнародної науково-практичної конференції «Технології очищення води – технічні, біологічні та екологічні аспекти, присвяченої пам'яті професора В. Свентославського» . – м. Київ, 2013. – С. 56–57.

12. E.I.Yanushevskaya Polyhexamethylenguanidine's interactions with heavy-metal ions // E.I.Yanushevskaya, V.I. Suprunchuk, A.I. Buket, T.Yu. Nyzhnik: Міжнародний молодіжний форум проблем навколишнього середовища «ЕСОВАLTICA'2013». – м. Санкт-Петербург, 2013. – С. 207.

13. Янушевська О.І. Ідентифікація продуктів реакції полігексаметиленгуанідину з іонами кадмію(II) // Янушевська О.І., Супрунчук В.І., Нижник Т.Ю., Семікіна О.В.: Збірка тез доповідей учасників V Міжнародної

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології.
– м. Київ, 2014. – С. 200.

14. Супрунчук В.І. Науково-практичні передумови використання катіонних поліелектролітів в процесах очистки водних суспензій // Супрунчук В.І., Янушевська О.І., Книш Н.В.: Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». – м. Київ, 2014. – С. 181.

15. Янушевська О.І. Ідентифікація продуктів реакції полігексаметиленгуанідину з іонами цинку(II) // Янушевська О.І., Супрунчук В.І.: Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». – м. Київ, 2014. – С. 205.

16. О.І. Янушевська Полярографічне визначення комплексів важких металів з полігексаметиленгуанідином у водних розчинах // О.І. Янушевська, О.І. Букет, В.І. Супрунчук: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» . – м. Київ, 2015. – С. 234.

17. Янушевська О.І. Визначення координаційного числа та константи нестійкості комплексної сполуки за допомогою метода найменших квадратів // Янушевська О.І., Литвиненко П.В.: Тези доповідей 19 Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми геометричного моделювання» . – м. Мелітополь, 2017. – С. 41.

ANNOTATION

Yanushevskaya O.I. Water-purifying technology for waste recycling of silicon monocrystals cutting. - Qualifying scientific work with manuscript copyright. The thesis for the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.21 - technology of water purification - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2017.

The introduction provides the general description of the ecological and economic feasibility of silicon carbide (SiC) regenerating from silicon-containing waste and

purification of washing solutions of the regeneration process of heavy metal ions is substantiated. The research's purpose and tasks are formed, the scientific novelty and the practical significance of the obtained results have been determined.

The first part focuses on the hazardous effects of toxic heavy metals (Fe (III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)), conducted an analysis of existing methods of water purification of heavy metal ions with a summary of different ways comparison. A critical analysis of separation and deposition methods of suspensions using flocculants is presented with the advantages in latest researches.

The origin of various silicon-containing wastes, their processing and utilization are analyzed. The technological requirements for the chemical and granulometric composition of silicon carbide for further use are given. The method of leaching heavy metals from silicon-containing waste with chloride acid is proposed and the efficiency of using polyhexamethyleneguanidine (PGMG) as a flocculant for the reagent-flocculation method of washing solutions cleaning from leaching is substantiated.

Thus, a comprehensive approach is proposed for the SiC regeneration from silicon-containing cuttings, which involves:

- technical requirements attainments for the chemical and granulometric composition of regenerated SiC required for the further use of SiC in metallurgical industries;
- purification of the obtained rinsing solutions of the SiC regeneration process from heavy metal ions by the reagent-flocculation method using calcium hydroxide and the flocculation properties of PGMG for sedimentation and filtration of metal hydroxides-pollutants.

The second part presents the experimental methods, the experimental and laboratory plants description, used materials, equipment, and chemical reagents for washing solutions cleaning of leaching of the silicon carbide regeneration process.

The third part presents studies results characterize the interaction of metal ion-pollutants with PGMG.

A method of polarography was used in which the recovery of Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) ions from solutions with and without PGMG was investigated.

It has been established that Pb(II)-PGMG and Cd(II)-PGMG polarization causes only the corresponding aqua complexes limiting current of recovery reduction, there is no shift in the half-wave potential of the recovery process. Reducing the value of the limiting recovery current can indicate the Cd(II) and Pb(II) with PGMG interaction to form difficult soluble compounds that do not take part in the recovery process.

It was found that the zinc polarographic restoration from the Zn(II)-PGMG system and the compartment with the Cu(II)-PGMG systems occur with a significant negative shift in the half-wave potential (-660 mV) for Z (II)-PGMG and (-181 mV) for Cu(II)-PGMG) compared with cathode reduction of Zn(II) and Cu(II) from aqua complexes. In addition, a sharp decrease in the compounds of type Zn(II)-PGMG and Cu(II)-PGMG diffusion current with an increase in the PGMG concentration, most likely, indicates the low soluble compounds transition into the precipitate.

The soluble complex compounds of the type $[\text{MeOH-PGMG}]^+$ for Cu(II) and Zn(II) formation and the interaction of Pb(II) and Cd(II) with PGMG with the formation of $[\text{MeOH-PGMG}]\text{Cl}$ slurry soluble hydroxosalts was found.

Investigation by pH measurement method of changing the pH of the medium of a mixture of solutions of metal-pollutants (Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)) with a solution of PGMG showed a decrease in the pH of the reacting system, which confirms the metal ions interaction with guanidine group of PGMG by replacing the hydrogen ion (H^+) with the hydrolyzed metal ion ($\text{Me}(\text{OH})^+$). The chemical bond formation between Fe(III) and PGMG was investigated by spectrophotometry.

Conclusions on the interaction of metal ion-pollutants, obtained by polarography methods, pH measurement, spectrophotometry, are substantiated by IR-spectrometric studies of Me-PGMG-aggregates. The complex compounds formation of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from PGMG and compounds of Pb(II), Cd(II) with PGMG as hydroxyls has been confirmed.

To find out the feasibility of using PGMG as a flocculant, the study of the dose of PGMG influence on the rate of sedimentation of metal hydroxides of pollutants was carried out, and the concentration optimum of PGMG ($(5,2 \div 7,8) \text{ mg/dm}^3$) was established for the deposition process. The conducted sedimentation analysis of

suspensions of Fe(III), Pb(II), Cd(II) hydroxides shows that the aggregates of hydroxides in the presence of PGMG are more than (1,5÷ 2,5) times.

According to sedimentation studies, in which the sedimentation's acceleration was observed in the PGMG presence, the minimum and maximum values of the suspensions Pb(OH)_2 and Fe(OH)_3 particles were calculated. Differences in the distribution curves of Pb(OH)_2 particles in size and without PGMG suggest that particles without a polyelectrolyte in the solution are dominated by particles (6÷7) mm, and its presence leads to the fact that the particles vast majority size increases to (10.5÷12) mm.

For the Fe(OH)_3 particles, the PGMG addition also showed an increase in the radius from (9.2÷11) mm to (14÷17) mm, showing the PGMG flocculation effect with Pb(OH)_2 and Fe(OH)_3 .

An increase in the filtration rate of damp sediments of hydroxides of investigated metals (F(III), Pb(II), Cd(II)) in (1,5 ÷ 2) times with the addition of an optimal dose of PGMG and reduction of the precipitates moisture content after filtration was established. The value of the sediments moisture content for Fe (III) and Pb(II) hydroxides, calculated from the data on the volumes of the filtrate obtained, shows a decrease in the moisture content by (7÷14)%.

The thermogravimetric study of reducing the moisture content of Fe (OH)_3 precipitate correlates with the above data, which confirms the ability of PGMG to cause a flocculating effect.

The fourth section the study of the physical and chemical properties of silicon-containing cuttings before and after the process of leaching heavy metal-pollutants with chloride acid ions has been carried out with X-ray fluorescence, X-ray diffraction and laser-diffraction analyzes, which prove the proposed method effectiveness allowing to obtain regenerated SiC with characteristics acceptable for its further using.

Investigation of the increase in the rate of filtration of a metal hydroxides mixture after sedimentation they from washing liquids during regeneration of SiC using the optimal dose of PGMG (9,8 mg /dm³) in 2 times indicates its effective flocculation properties.

Consequently, taking into account the results of the conducted studies, it can be argued that during reagent precipitation of heavy metal ion-pollutants with the subsequent PGMG addition as a flocculant and a complexing agent, the PGMG interaction with surface hydrolyzed Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) of the metal hydroxides-pollutants solid phase.

The concept technological scheme of the heavy metals reagent leakage from silicon-containing cuttings and washing solutions cleaning in this process is offered.

Key words: polyhexamethyleneguanidine, silicon carbide, heavy metals, washing leaching solutions, flocculant, sedimentation, filtration, moisture content of sediments.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ УТВОРЕННЯ І ПЕРЕРОБКИ (УТИЛІЗАЦІЇ) ВІДХОДІВ ПРОЦЕСУ РІЗАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ.....	24
1.1. Аналітично-оглядова характеристика досліджуваних поліютантів.....	24
1.2. Сучасний стан проблеми утилізації відходів різання монокристалічного кремнію	26
1.3. Аналіз сучасних методів очищення води від іонів важких металів.....	32
1.4. Визначення мети і завдань дисертаційної роботи.....	43
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	46
2.1. Об'єкти досліджень.....	46
2.1.1. Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид.....	46
2.1.2 Солі важких металів та реактиви.....	48
2.2. Методи досліджень та методики проведення експериментів.....	48
2.2.1 Поляррографічний метод дослідження.....	48
2.2.2 Метод ІЧ-спектроскопії.....	49
2.2.3. Фотометричні методи аналізу.....	50
2.2.4. Методика вимірювання рН розчинів.....	51
2.2.5. Метод реагентного вилучення іонів важких металів.....	52
2.2.6. Пікнометричний метод дослідження густини осадів.....	53

2.2.7. Методика дослідження фільтрування осадів гідроксидів металів.....	54
2.2.8. Седиментаційний аналіз та розрахунок розмірів частинок гідроксидів металів	55
2.2.9. Методики визначення залишкових кількостей іонів металів-полютантів у водних розчинах, осаді та регенованому шламi.....	56
2.2.10. Методика визначення фазового складу регенованого шламу.....	56
2.2.11. Методика визначення дисперсності частинок регенованого SiC- шламу.....	58
2.2.12. Методика визначення вологоємності осадів процесу очищення промивних розчинів.....	58
2.2.13. Методика дослідження структури осадів фільтрування.....	58
2.2.14. Математична обробка результатів емпіричних лінійних залежностей.....	59
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	60
3.1. Полярографічне дослідження систем Me-ПГМГ.....	60
3.2 Спектрофотометричні дослідження системи Fe(III)-ПГМГ.....	67
3.3. Результати досліджень взаємодії іонів важких металів-полютантів з ПГМГ методом рН-метрії.....	68
3.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження продуктів взаємодії іонів важких металів-полютантів з ПГМГ.....	70
3.5. Вплив ПГМГ на процес седиментації гідроксидів важких металів-полютантів.....	76
3.6. Вплив ПГМГ на процес фільтрування суспензій гідроксидів важких металів-полютантів.....	84

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РЕГЕНРАЦІЇ SiC З ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ ТА ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ РОЗЧИНІВ КИСЛОТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ.....	96
4.1 Вплив ПГМГ на фільтрування суспензій гідроксидів металів процесу очищення промивних розчинів регенерації SiC-шламу.....	96
4.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей кремнійвмісного шламу та процесу вилуговування з нього іонів важких металів-полютантів.....	102
ВИСНОВКИ.....	106
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	108
ДОДАТОК А.....	118
ДОДАТОК Б.....	121
ДОДАТОК В.....	124

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПГМГ	полігексаметиленгуанідин
НАН	Національна академія наук
ГДК	гранично допустима концентрація
ДК	допустима концентрація
ДТА	диференційний термічний аналіз
АЕС	атомна електростанція
ІЧ	інфрачервоний
ВМ	важкі метали
НФ	нанофільтрування
ГК	гумінові кислоти
ПАР	поверхнево-активна речовина
ПАА	поліакриламід
ДР	добуток розчинності

ВСТУП

Актуальність теми

Проблема розробки безвідхідних і безпечних для людини та навколишнього середовища технологій, використання природних ресурсів і вторинних матеріалів була і залишається найактуальнішою проблемою сучасної промисловості. Це спонукає все частіше звертатися до пошуків ефективних методів комплексної переробки відходів, очищення та утилізації шкідливих речовин, вторинного використання побічних продуктів виробництв в інших галузях народного господарства.

Злободенність і безумовна економічна доречність раціонального використання природних ресурсів, в тому числі із позиції підтримання належної екологічної безпеки довкілля, розробки ефективних технологій видалення іонів важких металів з природних та стічних вод, економічного користування водними ресурсами за рахунок впровадження технологій вторинного використання води є актуальними. Карбід кремнію (силіцію) використовується в різних галузях народного господарства, найкрупнішими з яких є металургія (біля 45% від загального попиту), виробництво абразивів (до 30%) і вогнетривів (до 25%).

З погляду економічно доцільного і ресурсозберігаючого використання запасів карбіду кремнію набуває актуальності проблема повернення шламових відходів, що генеруються при різанні монокристалів кремнію, які містять, в основному, карбід кремнію, кремній, залізо, мастильно-охолоджувальну рідину та домішки важких металів, у виробничий цикл. З огляду на хімічний склад кремнійвмісних шламів стає зрозумілим необхідність пошуку екологічного рішення переробки і утилізації шламів, враховуючи ще й той факт, що об'єми шламових відходів постійно поповнюються та займають великі площі земель.

Існуючі вимоги до хімічного складу карбіду кремнію обмежують в ньому вміст вуглецю, кремнію та заліза. Ступінь дисперсності карбіду кремнію служить передумовою використання його в різних галузях порошкової металургії. Тому

існуючі способи застосування карбіду кремнію передбачають контроль його хімічного та гранулометричного складу.

При регенерації карбіду кремнію з твердих відходів виробництва пластин монокристалів кремнію, які є багатокомпонентними системами, необхідно вилучити органічні та неорганічні домішки, наприклад, методом кислотної відмивки, з наступним очищенням утворених розчинів вилуговування від іонів важких металів. Отриманий таким чином карбід кремнію є цінною, конкурентоспроможною сировиною для металургії, у виробництві абразивних матеріалів та вогнестійких керамічних виробів, які застосовуються в хімічно агресивних середовищах.

Процес комплексної регенерації SiC стає можливим за умови обов'язкової нейтралізації промивних розчинів кислотної регенерації кремнійвмісного шламу та очищення їх від іонів важких металів. Спосіб реагентно-флокуляційного вилучення токсикантів з використанням полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) як флокулянта надає можливість подальшого використання очищених промивних розчинів процесу регенерації карбіду кремнію, що значно збільшує ефективність використання води.

Для обґрунтування ефективної технології ресурсозберігаючої переробки кремнійвмісних шламів з подальшим очищенням промивних розчинів та їх раціональним використанням в дисертаційній роботі пропонується всебічне вивчення фізико-хімічних характеристик шламів, процесу кислотного вилуговування іонів металів-полютантів зі кремнійвмісного шламу, реагентно-флокуляційного процесу вилучення іонів важких металів з промивних розчинів, раціональних умов проведення процесу осадження та фільтрування осадів. Вивчення цих процесів має наукову та практичну цінність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря

Сікорського» за пріоритетним напрямком «Новітні технології та ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості та агропромисловому комплексі» у відповідності до державних програм України, що стосуються охорони навколишнього середовища (Постанова Кабінету Міністрів України від 22.06.1994 р. № 429 «Про реалізацію пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки»). Дисертаційна робота виконувалась в рамках ініціативних науково-дослідних тем «Синтез та властивості енерговмісних матеріалів на основі промислової та природної сировини» (№ держреєстрації 0112U001919) та «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (№ держреєстрації 0115U002322).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є розробка науково-практичних засад технології очищення промивних розчинів процесу регенерації карбиду кремнію зі кремнійвмісного шламу від іонів важких металів реагентно-флокуляційним методом з використанням полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) як флокулянта.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі основні задачі:

- 1) визначити склад кремнійвмісних шламів, звільнених від органічної складової та дослідити процес кислотного вилуговування з них іонів важких металів-полютантів і визначити раціональні умови режиму вилуговування;
- 2) підтвердити утворення сполук іонів важких металів-полютантів і ПГМГ з використанням верифікованих методів дослідження (полярографія, спектрофотометрія, ІЧ-спектроскопія, електронна мікроскопія);
- 3) підтвердити утворення сполук типу Me-ПГМГ методом рН-метрії за визначенням рН середовища реагуючої системи;
- 4) дослідити фізико-хімічні засади процесів седиментації і фільтрування осадів гідроксидів металів з використанням флокулюючих властивостей ПГМГ;
- 6) обґрунтувати схему водоочисної технології процесу регенерації SiC зі кремнійвмісного шламу.

Об'єкт дослідження – регенерація карбїду кремнію зі кремнійвмісних відходів та очищення промивних розчинів вилуговування від іонів важких металів.

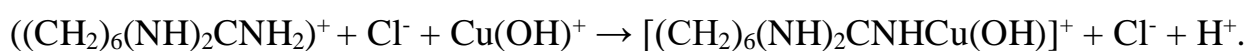
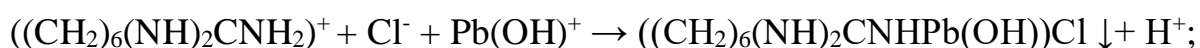
Предмет дослідження – фізико-хімічні засади регенерації SiC зі шламових відходів процесу різання монокристалів кремнію і реагентно-флокуляційне очищення утворених розчинів від іонів важких металів з використанням ПГМГ як флокулянту.

Методи дослідження – компонентний склад кремнійвмісних шламів визначався рентгенофлуоресцентним та рентгенофазовим методами аналізів (рентгенівський флуоресцентний спектрометр Expert 3L, рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV); розмір частинок регенованого карбїду кремнію та їх розподілення за гранулометричним складом проводилось за допомогою лазерного дифракційного аналізатору (Malvern Mastersizer 2000); дослідження зразків сумішей гідроксидів металів, осаджених з промивних розчинів вилуговування, проведено на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И; наявність Me-ПГМГ-асоціатів в розчинах встановлено за допомогою метода полярографії (універсальний полярограф ПУ-1); типи зв'язків в молекулі Me-ПГМГ-асоціатів встановлено за допомогою ІЧ-спектроскопії (спектограф Varian Scimitar 1000 FT-IR); рН розчинів виміряно на рН-метрі (Portlab 102 pHMeter); вологоємність осадів гідроксидів металів оцінено методом висушування та за допомогою термографічного аналізу на дериватографі Q1500; концентрацію іонів металів у розчинах визнено фотоколориметричним (однопроменевий фотоколориметр КФК-2), спектрофотометричним (UV-5800PC Spectrophotometer) та атомно-абсорбційним методами (Analyst 300 Perkin Elmer); дослідження процесу седиментації проведено на торсійних терезах (WAGA TORSYJNA-WTW); приготування суспензій до седиментації і фільтрування проведено на установці Норвезького інституту природних ресурсів (NMB) «Джар-тест»; вивчення процесу фільтрування суспензії гідроксидів металів-полютантів проведено на вакуум-фільтраційній установці при постійному розрідженні $0,2 \text{ кгс/см}^2$ (20,2 кПа).

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше виявлено, що взаємодія іонів Pb(II), Cd(II) з ПГМГ призводить до утворення важкорозчинних гідроксосолей типу [MeOH-ПГМГ]Cl, а взаємодія Fe(III), Zn(II) і Cu(II) з ПГМГ призводить до утворення малорозчинних комплексних сполук типу [MeOH-ПГМГ]⁺.

2. Доведено, що взаємодія іонів металів (Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II)) з ПГМГ перебігає за рахунок заміщення іону гідрогену (H⁺) протонованої гуанідинової групи ПГМГ гідролізованими іонами металів.



3. Вперше виявлено, що введення ПГМГ в суспензію гідроксидів досліджуваних металів-полютантів збільшує розмір агрегатів гідроксидів металів в (1,5÷2,5) рази і швидкість їх седиментації в (1,5÷2) рази.

4. Встановлено, що швидкість фільтрування суспензій гідроксидів металів-полютантів, які утворюються при очищенні промивного розчину вилуговування процесу регенерації карбиду кремнію, у присутності ПГМГ збільшується в 2 рази від 0,136 м³/(м²·год) до 0,242 м³/(м²·год), а вологоємність відфільтрованих осадів гідроксидів металів зменшується на ~14%.

5. Встановлено діапазон раціональних концентрацій ПГМГ (5,2÷9,8) мг/дм³ в процесах седиментації і фільтрування гідроксидів металів-полютантів при очищенні промивних розчинів регенерації карбиду кремнію з кремнійвмісного шламу.

Практична цінність результатів роботи

Ґрунтуючись на одержаних експериментальних даних та виявлених швидкостях фільтрування, розроблено технологію регенерації кремнійвмісного шламу з метою вторинного використання карбиду кремнію. В технології запроваджено метод кислотної відмивки іонів важких металів-полютантів зі шламу, промивання осаду карбиду кремнію та реагентно-флокуляційне очищення промивних розчинів від важких металів. Результати роботи захищені патентом України.

Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі. Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології ХТФ Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” під керівництвом к.х.н., доцента Супрунчука В.І. Робота є результатом самостійних досліджень Янушевської О.І. Серед них: аналіз літератури за темою досліджень; проведення експериментальних досліджень з вивчення характеру взаємодії ПГМГ з важкими металами; підготовка та хімічний аналіз об’єктів дослідження і отриманих продуктів; встановлення впливу ПГМГ на технологічні параметри процесу очищення води від іонів важких металів, а саме на швидкість седиментації та вологоємність осадів; обробка одержаних результатів; проведення дослідно-промислових випробувань. Сформульовано висновки та рекомендації до роботи. Планування досліджень та обговорення одержаних результатів виконано спільно з науковим керівником роботи. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проведено за участі співавторів публікацій. Полярографічні дослідження та обговорення їх результатів здійснено спільно із к.т.н., доцентом Букетом О.І. Атомно-абсорбційні аналізи залишкових кількостей іонів важких металів-полютантів виконано спільно з співробітниками лабораторії іонного обміну та адсорбції ХТФ. Дослідження зразків кремнійвмісного шламу методом рентгенівського флуоресцентного аналізу та методом рентгенівської дифрактометрії виконано співробітниками інженерно-фізичного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, дослідження на скануючому електронному мікроскопі виконано спільно з провідним інженером кафедри ВТМППМ ІФФ – Романенко Ю.М. Седиментаційні та фільтрувальні дослідження проведено за участі студента Семікіної О.В.

Апробація результатів дисертації

Результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ , 2013 р.); 5-ой Восточно-Европейской конференции

«Опыт и молодость в решении водных проблем» IWA (м. Київ, 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення води – технічні, біологічні та екологічні аспекти», присвяченої пам'яті професора В. Свєнтославського (м. Київ, 2013 р.); Міжнародному молодіжному форумі проблем навколишнього середовища «ЕСOBALTICA'2013» (м. Санкт-Петербург, 2013 р.); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2014 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2015 р.); 19 Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми геометричного моделювання» (м. Мелітополь, 2017 р.).

Впровадження та пропозиції щодо використання отриманих результатів: технологія регенерації карбиду кремнію із кремнійвмісних шламів методом кислотної відмивки іонів важких металів-полютантів та очищення промивних розчинів вилуговування реагентно-флокуляційним методом впроваджена на ПАТ «Квазар», місто Київ. Технологія може бути використана для очищення промивних розчинів процесу регенерації карбиду кремнію з кремнійвмісних відходів різання монокристалів кремнію, для забезпечення повторного використання очищеної води.

Перелік публікацій за темою дисертації

За темою досліджень опубліковано 17 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях України, з них 2 статті у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз (Scopus), 1 патент України на корисну модель, 2 статті у інших виданнях, 9 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг 127 сторінок, у тому числі 18 таблиць, 32 рисунків і 3 додатки. Список використаних джерел включає 89 найменувань.

РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ УТВОРЕННЯ І ПЕРЕРОБКИ (УТИЛІЗАЦІЇ) ВІДХОДІВ ПРОЦЕСУ РІЗАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

1.1 Аналітично-оглядова характеристика досліджуваних поллютантів

У зв'язку зі збільшенням викидів промислових відходів погіршується екологічний стан поверхневих та підземних джерел і все актуальнішою стає проблема забруднення води. Високий рівень техногенного навантаження на водойми, використання недостатньо ефективних технологій водопідготовки і вторинне забруднення води призводить до надходження у питну воду неорганічних і органічних забруднювачів (поллютантів), сумісна дія яких викликає ефект синергізму, що несе загрозу здоров'ю людини.

Безпосередніми об'єктами забруднення є атмосфера, вода, ґрунт, а жертвами цього забруднення стають людина, рослини, тварини. Щороку в біосферу викидається в середньому 5 млрд. т відходів, 250 млн. т дрібнодисперсних аерозолів, 200 млн. т оксиду вуглецю (II), 150 млн. т оксиду сірки (II), 50 млн. т сполук нітрогену. Світовий океан щороку забруднюється понад 10 млн. т нафти, 300 млн. т заліза, 6,5 млн. т фосфору, 7 тис. т ртуті [5].

Взявши у природи 100 одиниць речовини, людство використовує від 3 до 4, а 96 одиниць потрапляє у відходи. Великої шкоди навколишньому природному середовищу завдають важкі метали.

Відповідно до законів України, санітарних нормативів та з метою забезпечення безпечного користування людиною водними ресурсами та обґрунтування правил користування системами централізованого комунального водопостачання та водовідведення в населених пунктах України, затверджено правила, які обмежують вміст важких металів у стічній воді для скидання у систему каналізації та гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Класи небезпеки, допустимі концентрації (ДК) для

скидання у міську каналізацію та ГДК деяких важких металів наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Класи небезпеки, гранично допустимі концентрації важких металів у воді побутового і господарського значення та для скидання у систему каналізації [6–8]

Метали-полутанти	Клас небезпеки	ДК у стічних водах, які відводяться до міської каналізації, г/м ³	ГДК у воді, господарсько-питного водопостач., мг/дм ³	Посилання на нормативні документи
Fe (заг.)	3	2,0	0,3	1) Наказ міністерства надзвичайних ситуацій України № 627 від 23.03.2012 «Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин»[6]. 2) Наказ Міністерства охорони України № 400 від 12.05.2010 Про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до питної води, призначеної для споживання людиною» [7]. 3) «Про затвердження Правил приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» (Затверджено Розпорядження виконавчого органу київської міської державної адміністрації 12.10.2011 №1879) [8].
Pb	1	0,1	0,01	
Cd	1	0,05	0,001	
Cu	2	0,3	1	
Zn	3	0,9	5	
Hg	1	—	0,0005	

Як видно з таблиці 1.1, сполуки важких металів посідають особливе місце серед антропогенних забруднювачів довкілля. Іони важких металів і їх сполуки

характеризуються не тільки високою токсичністю [9], але і здатністю до біоаккумуляції.

Таким чином, продовж останніх років спостерігається постійне зростання занепокоєння з приводу забруднення важкими металами систем водопостачання. Для елементів Hg(II) і Cd(II) притаманна токсичність по відношенню до людини вже при надзвичайно низьких концентраціях. Такі елементи як Ag(I), Cr(VI), Pb(II), Cu(II) і Zn(II) також мають токсичні властивості, хоча їх концентрації, що представляють небезпеку, на порядок вище, ніж відповідні концентрації Hg(II) або Cd(II).

1.2. Сучасний стан проблеми утилізації відходів різання монокристалічного кремнію

Карбід кремнію (карборунд) – SiC з його унікальними властивостями (надтвердість, напівпровідність, вогнестійкість тощо) знаходять широке застосування в порошковій металургії, у виробництві вогнетривів, абразивів, силітових стрижнів печей, випрямлюючих напівпровідних діодів і фотодіодів. Проте високі енергоємність і собівартість штучного синтезу SiC (прожарюванням суміші SiO₂ і коксу за температури 2000°C) гальмує розвиток масштабного промислового виробництва матеріалів і виробів на його основі, що повинні експлуатуватись в умовах високих температур, агресивних середовищ, змінних навантажень в таких галузях народного господарства як радіоелектроніка, ракетобудування та в інших областях сучасної техніки [10].

Використання карбіду кремнію у світі складає (600÷700) тис. т на рік. Вартість штучного карбіду кремнію в залежності від його сорту знаходиться в межах від 1,5 до 250 тис. долл. США за тону. Україна посідає восьме місце за обсягами виробництва карбіду кремнію у світі, що складає 32,5 тис. т на рік [1].

Це спонукає шукати способи регенерації SiC із відвальних матеріалів, шламів, відходів кремнієвого виробництва різних за своїм походженням та морфологією.

Відомо [11], що у зв'язку з розподілом температури в електропечі при отриманні штучного SiC, поряд з цільовим продуктом – α -SiC гексагональної модифікації, утворюються матеріали, що містять β -SiC кубічної модифікації, в яких поступово накопичуються домішкові оксиди (CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃). Частина останніх періодично виводиться з процесу та є відходами, з якими втрачаються корисні SiC та графіт. Авторами [11] запропоновано технологія збагачення відвальних матеріалів електротермічного виробництва карбиду кремнію. Доведено доцільність використання методів електромагнітного збагачення, методів електросепарації та флотації для відділення графітної фракції.

Відомо, що у виробництві феросиліцію утворюється (40÷100) кг шлаку на 1 т сплаву. У складі шлаків знаходиться до 15% SiC і до 60% металевої фази. Переробка таких шлаків полягає, в основному, у вилученні металічної фази з попереднім подрібненням і розділенням шлаку на фракції 0,5 мм та (0,5÷1) мм [12].

Технологічний процес різання монокристалічних злитків кремнію на напівпровідникові пластини є потужним джерелом кремнійвмісних відходів. Відомо, що кремній – твердий і, водночас, крихкий матеріал. Ці властивості визначають способи різання злитків монокристалічного кремнію, його механічної обробки та вибір абразивних матеріалів, необхідних для цих процесів [13]. Злитки кремнію мають діаметр (80÷100) мм, різання злитків відбувається на тонкі пластини товщиною приблизно 1 мм. Під час різання дротом використовується як зворотно-поступальний рух дроту, який намотаний на валики, так і перемотування дроту з великою швидкістю з одного валику на інший. Злиток монокристалічного кремнію підводять до рухомого дроту впритул до дотику з ним і встановлюють необхідну швидкість його пересування. При цьому на дріт зверху безперервно подається абразивна суспензія. Зазвичай використовують дріт з легованої сталі. Діаметр дроту складає (0,05÷0,15) мм, ширина різу дорівнює (0,08÷0,2) мм. Звичайні абразивні суспензії, які застосовуються для різання злитків кремнію, кварцу й інших керамічних матеріалів дротом, складаються з мастило-охолоджувальної рідини – поліетиленгліколю (ПЕГ), у яких суспендовані

абразивні частинки. Карбід кремнію має високі абразивні характеристики та є абразивним матеріалом, який дуже часто використовується в процесах різання.

У процесі різання абразивна суспензія збагачується подрібненим карбідом кремнію, кремнієм, який викришується зі злитків та металами (в основному – заліза), які потрапляють в абразивну суміш внаслідок стирання дроту (марки сталі – АС11, АС40) та з металевих частин апарату різання. Через певний час абразивна суспензія втрачає свої механічні властивості, стає неефективною і потребує заміни. Таким чином, в процесі струнного різання заготовок монокремнію в середовищі поліетиленгліколю утворюються кремнійвмісні відходи, які являють собою густу суспензію темно-сірого кольору, в складі яких є: поліетиленгліколь, ультрадисперсний кремній (7÷12%), абразивний карбід кремнію (більш ніж 80%) і залізо (2%) [4,10].

Відпрацьовану абразивну суспензію можна піддати термодеструкції, але це призводить не тільки до втрати компонентів багаторазового використання (SiC, ПЕГ), а й до негативного впливу на навколишнє середовище, в тому числі і від присутності в топкових газах оксиду С(IV). Як альтернативу спалюванню, абразивну суспензію можна відправити на завод перероблення біологічних, муніципальних або промислових відходів, але в цьому випадку абразивний кремнійвмісний шлам має піти на закапування.

Більш ефективним та екологічним способом переробки кремнійвмісного шламу є метод шлікерного формування та подальшого реакційного спікання в атмосфері нітрогену, який обумовлює можливість створення керамокомпозиційних матеріалів (ККМ) із декількома сполуками у своєму складі в різних фазових пропорціях [10,14,15]. А саме: керамокомпозитні матеріали з подвійними або потрійними сполуками типу нітриду кремнію, карбонітриду кремнію, дисперсноупорядковуваними карбідними і оксонітридними фазами.

Відомо [14,15], що майже всі способи отримання кераміки базуються на використанні попередньо синтезованих порошків нітриду кремнію, які мають високу вартість в порівнянні з кремнієвими шламами. Тому собівартість керамічних виробів на основі шламових відходів, виготовлених методом

реакційного спікання в $(2 \div 3,5)$ рази менше вартості традиційного керамічного матеріалу, отриманого шляхом класичного спікання порошків нітриду кремнію (Si_3N_4). Температура реакційного спікання шламових відходів на $(300^\circ\text{C} \div 500)^\circ\text{C}$ нижче, ніж температура спікання при традиційному способі отримання кераміки з Si_3N_4 , що також суттєво економить енерговитрати, але, все ж таки, вимагає застосування високих температур та вартісних реагентів (нітроген). До того ж, галузь використання отриманих ККМ обмежена, в порівнянні з керамікою, отриманою зі штучного SiC , через присутність домішок металів, графіту та кремнію.

Для одержання високоякісних SiC -вмісних матеріалів авторами [16] запропоновано метод вилучення з нанопорошку кремнію домішок вільного вуглецю, кремнію, заліза, алюмінію, кальцію та їх оксидів. Суть метода полягає в обробці нанопорошку розчином гідроксиду натрію з концентрацією вище 20%, потім розчином хлоридної кислоти з концентрацією вище 30%, прожарюванні та обробці розчином фторидної кислоти з концентрацією вище 35% при нагріванні. Цей метод вимагає використання нагріву, кислот високих концентрацій та обладнання для роботи з кислотами при високих температурах, що робить процес вартісним і складним.

Доцільність використання SiC -шламів як реагентів доводять винаходи [17], які пропонують застосовувати SiC -шлами в якості відновлювального реагенту в процесі регенерації MnO із манганвмісних шлаків виробництва манганових та кремнієвих феросплавів. Цей метод утилізації потребує високий ступінь чистоти SiC -шламів.

Таким чином, можна стверджувати, що вилучення карбіду кремнію із відвальних відходів кремнієвого виробництва є доцільним, енергетично вигідним, екологічно обґрунтованим та сприяє розвитку масштабного промислового виробництва керамічних виробів на його основі, інтенсивному розвитку радіоелектроніки, ракетобудування та інших областей сучасної техніки, пов'язаних з експлуатацією обладнання в умовах високих температур і агресивних середовищ [10].

В залежності від хімічного та гранулометричного складів кремнійвмісного шламу необхідно визначити і науково обґрунтувати раціональні технологічні рішення його переробки або утилізації.

Тож, для певних галузей застосування карбіду кремнію в таблиці 1.2 наведено вимоги та критерії оцінювання карбіду кремнію згідно технічним умовам, стандартам та посиланням на літературні данні.

Технологічні вимоги до хімічного складу карбіду кремнію обмежують в них вміст вуглецю, кремнію та заліза, як й дисперсність карбіду кремнію.

В той же час, низка питань, яка пов'язана з організацією обліку, класифікування відходів кремнієвого виробництва, економічною оцінкою і процесом їх залучення у виробничий цикл, лишаються недостатньо вивченими і опрацьованими. Аналіз літературних джерел не дав чіткого уявлення про утилізацію та нейтралізацію промивних розчинів процесу очищення і регенерації шламів, тож проблема вторинного забруднення довкілля лишається гострою у кремнієвому виробництві і фактично до кінця не вирішеною [4].

Малооб'ємним напрямом за фактичним споживанням (біля 1%), але таким, який набуває інтенсивного розвитку і має високу вартісну оцінку, є напрям виробництва карбідокремнієвих порошкових матеріалів з розміром частинок менш ніж 1 мкм (т.з. «мікронізований карбід») для керамічних виробів і нанопорошку із розміром частинок менше 100 нм (т.з. «нанокарбід») для високоякісної конструкційної кераміки та гальваніки.

Тож, аналіз сучасного стану проблеми комплексної переробки кремнійвмісних шламів, нормативних вимог до карбіду кремнію щодо використання в якості сировини дає уявлення про складнощі цього процесу.

Таблиця 1.2 – Вимоги до хімічного та гранулометричного складу карбіду кремнію

Назва	Технічні вимоги (ТУ, ГОСТ та інше)	Розміри зерен, мкм, мм, м	Вміст SiC, %	Вміст Fe, %	Інші домішки, %
Карбід кремнію для металургійного виробництва	ТУ 3989-026- 00220931-01	(1÷500) мкм – не більше 50%; 500 мкм÷10мм – 40%; 10 мм – не більше 10%.	не менше 88	(0,3÷2) (в перерахунку на Fe ₂ O ₃)	C – (1÷4) (Si+SiO ₂) – (3÷7)
Матеріали шліфувальні із карбіду кремнію	ГОСТ 26327 – 84 ГОСТ 3647 – 80	(3÷2000) мкм	не менше 96÷99	не більше (0,1÷0,7)	C – не більше (0,3÷0,4)
Карбід кремнію для виготовлення керамічних виробів методами реакційного сплаву та гарячого пресування	[18] [19]	45 нм÷400 мкм	88÷85	не більше (0,1÷0,7)	C – не більше (0,3÷0,4)

Таким чином, аналізуючи дані таблиці 1.2 та літературні дані, методи регенерації карбіду кремнію із шламових кремнійвмісних відходів процесу різання монокристалів кремнію повинен передбачати їх очищення як від органічної складової [4], так і домішок, що утворюються при різанні.

При очищенні від неорганічних домішок доцільна їх кислотна відмивка, та вилучення з промивних розчинів сполук заліза та важких металів до нормативів скидання очищеної води в каналізацію або ж використання в інших технологічних процесах.

В дисертаційній роботі запропоновано спосіб очищення шламу від іонів важких металів методом кислотної відмивки і метод очищення промивних розчинів цього процесу від іонів важких металів з використанням ПГМГ як флокулянта.

Для ефективної регенерації карбіду кремнію зі SiC-шламів процесу різання монокристалічного кремнію з використанням кислотної відмивки необхідно вивчення характеристик реагентно-флокуляційного очищення промивних розчинів та виявлення раціональних умов седиментації та фільтрування осаджених гідроксидів металів-полютантів.

1.3 Аналіз сучасних методів очищення води від іонів важких металів

Видалення або зниження загальної концентрації важких металів є зазвичай завданням першорядної важливості при обробці стічних вод, оскільки важкі метали є отруйними і негативно впливають на протікання процесу водоочищення, а саме на біологічне окиснення, обробки активним мулом та анаеробного зброджування.

В залежності від концентрації основного полютанту стічні води розділяються на концентровані та розбавлені [20,21], за значенням рН – на кислотні ($\text{pH} = 1 \div 3$) і лужні ($\text{pH} = 9 \div 11$). Кислотні та лужні стічні води зазвичай відводяться в одному потоці, де вони нейтралізуються.

У промисловості, безсумнівно, найбільш широко використовується метод очищення розчинів від важких металів – хімічне осадження, приблизно в 75% гальванічних процесів використовується осадження гідроксидами,

карбонатами, сульфідами або комбінація вказаних осаджувачів. В якості реагентів, також, використовують ферохромовий шлак, сульфат Fe(II), пірит [22]. У США було запропоновано [23] спосіб отримання безпечних осадів стічних вод, що містять важкі метали. Спосіб полягає в осадженні важких металів фосфорною кислотою або її сіллю. Перевага цієї методики полягає в тому, що фосфати значно менш розчинні, ніж гідроксиди та сульфіди тих же металів. Процес осадження металів включає наступні стадії: додавання фосфорної кислоти або її кислій солі до водного розчину з розрахунку: 1 моль фосфату на 1 моль важкого металу; зниження значення рН до 3 додаванням сульфатної кислоти; додавання коагулянту FeCl₃; збільшення рН розчину до 8,5 додаванням гідроксиду кальцію та отримання осаду, що складається з фосфатів металів; зневоднення осаду.

Таким чином, з вищенаведених даних витікає, що для хімічного осадження металів необхідно контролювати рН середовища.

Найбільш широко використовують гідроксидне або лужне осадження, завдяки відносній простоті, низькій вартості осаджувача (вапна) і доступності автоматичного контролю рН.

У випадку досягнення значень добутку розчинності (ДР) гідроксидів металів [22] в процесі очищення води досягаються гранично допустимі концентрації (ГДК) в межах ($10^{-1} \div 10^{-2}$) мг/дм³ важких металів. Гідроксиди важких металів являють собою зволожені осади (до 99,5% вологи) [22], розчинність яких залежить від рН, мінерального складу, іонної сили розчину, температури, «віку» та інше.

До того ж, полівалентний характер катіону важкого металу також сприяє стадійному їх гідролізу, а проміжними сполуками є багатозарядні полікатіони типу $[Me_m (OH)_n]_k^{k(m-n)+}$ [24]. Ці сполуки мають властивість зберігати свою стійкість навіть близько до значень рН гідратуутворення. Наприклад, в розбавлених купрумвмісних розчинах при рН = (6÷7) існують три форми продуктів гідролізу: Cu(OH)⁺, Cu²⁺ і Cu(OH)₂. В таблиці 1.3 наведено розрахункові рН осадження гідроксидів металів.

Таким чином, навіть незначні відхилення від оптимальних значень рН призводять до неповного очищення, до того ж, як зазначено вище, гідроксиди важких металів здатні утворювати стійкі золі [25], які складаються з гідратованих заряджених мікрочасток, крім того відомо, що гідроксиди важких металів здатні впливати на осадження один одного.

Таблиця 1.3 – Розрахункові показники осадження гідроксидів металів [22]

Гідроксид	Температура, °C	Інтервал рН осадження	Залишкова концентрація іону металу, мг/дм ³
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	18÷20	4,17÷8,04	0,2
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	25	6,89÷7,18	0,01
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	18÷25	5,55÷7,66	3,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	18÷25	6,34÷7,11	0,3
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	18	1,53÷2,03	0,3

Доведено [22], що зростання вихідних концентрацій металів у стічних водах суттєво збільшує розчинність їх гідроксидів. Так у присутності іонів купруму розчинність гідроксиду цинку зростає в (3÷4) рази [26].

На ефективність очищення стічної води, також, впливає мінералізація, загальний солевміст вихідної води. Показано [27], що залишкові концентрації іонів важких металів в очищеній воді значно зростають з підвищенням вмісту солей.

Вагомим недоліком технологій реагентного водоочищення з використанням в якості осаджувача гідроксидів є наявність великих об'ємів седиментованих шламів з високим рівнем вологоємності (99%), що спонукає до використання методу фільтрування.

Осади гідроксидів важких металів, що утворюються після реагентного очищення стічних вод, мають високу вологоємність, неоднорідний склад та змінні властивості, що значно ускладнює процес їх утилізації. Найчастіше для зневоднення осадів їх подають на центрифуги [26], прес- та вакуум-фільтри [28]. Тож, недоліки методу реагентного очищення пов'язані з проблематичністю відділення та переробки осадів, а також, з відносно невисоким ступенем

видалення домішок (особливо при низьких концентраціях розчинів), значними витратами реагентів, додатковим забрудненням стічних вод, що спонукає використовувати комбіновані методи очищення. Для процесу доочищення води, для прискорення процесу осадження і фільтрування осадів ефективно використовують коагулянти та флокулянти. Як коагулянти використовують сполуки алюмінію та заліза, як флокулянти – поліакриламід (ПАА), полівінілпірідин, фосфати алюмінію і стронцію, натрійлаурилсульфат, кремнієву кислоту, крохмаль, декстрин, етери целюлози, альгірати натрію та гуарові смоли тощо [29].

До синтетичних полімерних флокулянтів відносяться високомолекулярні полімери, макромолекули яких містять групи здатні до іонізації. Ці речовини мають молярну масу ($10^6 \div 10^7$) (поліакрилати, поліакриламід тощо) і за ефективністю перевершують флокулянти природного походження [30]. Дози флокулянтів складають $(0,02 \div 5)$ мг/дм³ ($(0,1 \div 1)\%$ від маси твердої фази) [31].

За типом заряду присутнього на поверхні синтетичні полімерні флокулянти поділяються на аніонні, нейтральні (неіоногенні), катіонні, амфотерні.

Катіонні флокулянти, що випускаються промисловістю, найчастіше синтезуються на основі амінів акрилової та метакрилової кислот, вінілпіридинів, поліетиленамінів [32].

Так, в роботі [28] розглянуто дія композицій високомолекулярних флокулянтів на зневоднення флотаційного вугільного концентрату. Досліджено вплив комбінованої суміші поліелектролітів (30% катіоноактивних та 70% аніоноактивних) на ступінь гідратованості флокульованих частинок, особливості будови адсорбційного шару на їх поверхні і структуроутворюючу здатність молекул полімерів. Досліджено флокулянти: Магнофлок М 525, М 365, Магнофлок М 333, поліетиленоксид, Зетаг Z 7504, Z 7529, ВПК-402. Висунуто ряд припущень, які на думку авторів, розкривають механізм ефективності флокулюючої дії макромолекул. Наприклад, зниження гідратованості поверхні частинки-забруднювача можна пояснити орієнтацією поліелектроліта в розчин саме гідрофобними групами і здатністю катіонних

флокулянтів знижувати електрокінетичний потенціал найдрібніших часток, що призводить до утворення «щільних мікрофлокул». Це спонукає використовувати саме катіонні флокулянти при високому вмісті в стічних водах дрібнодисперсної фази забруднювача. В роботі зроблено порівняльний аналіз флокулюючої дії неіоногенних та іоногенних полімерів, який виявив значно більшу ефективність катіоноактивних і аніоноактивних флокулянтів. Цей факт пояснюється залежністю флокулюючої активності від здатності іоногенних макромолекул утворювати хімічні зв'язки з політантами, тобто їх лігандною властивістю. Водночас з цим, підтверджується факт впливу концентрації (її підвищення) поліелектроліту на деформацію та зміну конформації макромолекули флокулянту, що призводить до погіршення умов флокуляції.

В роботі [33] досліджено вплив присутності флокулянтів Магнафлок 24, 525, 919, 6260, 345, 1597 та інших на зневоднення шламів вуглебагачувальних підприємств для використання на фільтр-пресах. Молярна маса флокулянтів складала (5÷8) мільйонів, витрата – (15÷20) г/т. Дослідження підтвердили ефективність застосування аніонно-катіонних композицій для збільшення швидкості та кількості відділення фільтрату та отримання щільного осаду.

Автори [34] дослідили процес розділення суспензій відходів флотаційного очищення стічних вод вуглебагачувальних підприємств. Встановлено, що використання флокулянта поліакриламід лінійної будови в дозі 200г/т для седиментації твердої фази відходів флотації прискорює час відстоювання суспензій (швидкість осадження флокул сягає 7 мм/с) і призводить до укрупнення частинок осаду (діаметр частинок більш ніж 1 мкм), що суттєво знижує об'єм рідини у осадах. Запропоновано оптимальні умови цього процесу з врахуванням вмісту в суспензії дрібнодисперсної фази (біля 5% розміром менш ніж 1 мкм), яка суттєво уповільнює процес седиментації.

Дослідження [35] фільтрувальних і седиментаційних властивостей осаду предфекального фруктового соку з використанням вапна і флокулянта КО-3 показали, що введення поліелектроліту в зону його оптимальної сорбції (рН = 9,2) призводить до максимального розгортання макромолекули, яка при такій конформації має максимальний поверхневий заряд і найбільш ефективно

взаємодіє з завислими частинками. Поліпшення фільтрувальних і седиментаційних властивостей, на думку авторів [35], настає не тільки за рахунок ефекту укрупнення осаду, а і за рахунок хімічної взаємодії карбоксильних груп полімеру з іонами кальцію та утворенню важкорозчинних солей, що призводить до порушення конформаційного стану молекули поліелектроліту. Молекула переходить в стислий «клубок» («стислу» сполуку), якому притаманні властивості нестисливого осаду внаслідок гідрофобізації поверхневого шару, яка викликана зв'язуванням гідрофобних амідовмісних груп флокулянту з активними групами частинок осаду. Порівняння очищувальної дії вапна у присутності флокулянта та без нього, показало, що при сумісному використанні вапна та КО-3 кольоровість соку знижується на 29%, швидкість відстоювання вище на 18%, вміст органічної складової осадів менше на 21%, що підтверджується термогравіметричним аналізом.

Використання високотехнологічних методів фільтрування осадів (ультрафільтрування, нанофільтрування, електрофільтрування) суттєво покращує ступінь вилучення металів, значною мірою збільшує швидкість фільтрування в порівнянні з фільтруванням через пористий фільтруючий матеріал та зменшує вологоємність осадів. Натомість, певний перелік недоліків (висока енергоємність, висока вартість, жорсткий контроль хімічного складу забрудненої води, тощо) робить складним використання цих методів. З метою запобігання надмірної зволоженості осадів фільтрування і підвищення ефективності процесу відділення осадів від перміату в технології водоочищення використовують флокулянти. Цей метод є набагато дешевшим і доступним.

Таким чином, можна стверджувати, що використання саме високомолекулярних флокулянтів в процесах освітлення суспензій, седиментації осадів та їх фільтрування призводить до збільшення їх ефективності. Але огляд літературних джерел [28,33,34,35] не дав результатів в пошуку технологій очищення стічних вод від іонів важких металів з огляду на вплив флокулюючої дії поліелектролітів на процеси седиментації та фільтрування осадів, що генеруються при очищенні.

Все більш останнім часом привертають увагу водорозчинні полімери, в складі яких є функціональні групи, які здатні утворювати стійкі хелатні комплексні сполуки з іонами металів [32]. Найбільш використовуваними представниками цього типу полімерів є поліетиленімін, поліакрилова кислота, полівініловий спирт.

Водорозчинні полімери, і, особливо, поліелектроліти набули широкого вжитку у водоочисних технологіях і, зокрема, в технологіях видалення важких металів з води [36,30]. Їх застосування не викликає забруднення навколишнього середовища і не пов'язано з використанням токсичних, вогне- та вибухонебезпечних розчинників [30].

Успішне використання високомолекулярних сполук для зв'язування іонів в водному середовищі забезпечується присутністю низки важливих властивостей, а саме:

- наявність аміно-, оксі-, іміно- функціональних груп у макромолекулах, які вступають в реакцію комплексоутворення;
- велика молярна маса (від 10000 до 40000), що сприяє вилученню надлишку макромолекул після очищення. Полімери з молярною масою менше ніж 10000 проходять через пори мембрани;
- гідрофільність функціональних груп в структурних повторюваних елементах макромолекул – ланках, які забезпечують розчинність метало-полімерних комплексів у воді [27,31,37,38].

Відомий спосіб очищення води гальванічних виробництв від катіонів Cu(II), Fe(III) та Co(II) шляхом введення комплексоутворюючого реагенту з подальшою флотацією часток [39]. Як комплексоутворювач використовують симетричні 1,2-діацилгідразини. Недоліком цього способу є залежність ступеню видалення важких металів та ефективності флотації від концентрації комплексоутворювача та необхідність підтримувати оптимальне значення рН для кожного металу.

Використовують також в якості флокулянту гумінові кислоти (ГК), які на думку авторів [40] можуть утворювати комплексні сполуки з іонами токсичних металів. Стійкість метало-гумінових комплексів досить висока в слабкокислому

середовищі, осад легко центрифугується. Але це тези є гіпотетичними і не обґрунтовані прямими методами дослідження.

Для локальної обробки стічних вод від важких металів (Cu(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Fe(III), Zn(II), Cr(VI)) перед скиданням до каналізації запропоновано використовувати хелатоутворюючий реагент з дитіоаміногрупами. Після інтенсивного перемішування протягом (20÷120) хв осад хелатів металів видаляють седиментацією або фільтруванням [23].

Також застосовуються полімери у водопідготовці у вигляді іонообмінних смол для іонного обміну [41,42]. В роботі [41] для селективного видалення іонів важких металів з водних розчинів запропоновано використовувати іонообмінні смоли хелатного типу. Проте ці смоли не знайшли широкого вжитку через ряд недоліків, як то: високу вартість, низьку термічну, механічну та радіаційну стійкість.

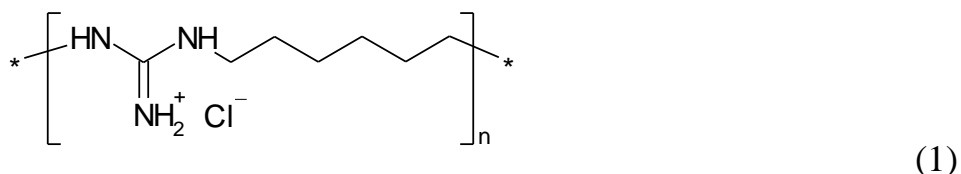
Виявилось ефективним застосування полікатіонітів одночасно з ферроціанідами для видалення з води іонів Cs-137 [43].

Синтетичні іонообмінні матеріали (іоніти), які використовуються для очищення природних та стічних вод, після активації поверхні макроіонами тетраметиламонію, тетрабутиламонію і поліетиленіміну є комплексоутворюючими полімерами, що утворюють міцні комплекси з найбільш стійкими хімічними забруднювачами вод, зокрема, з іонами Cd(II), Ag(I), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , завдяки чому стає можливим вилучення останніх з води [41,42].

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до штучних бактерицидних поліелектролітів на основі гуанідинових сполук в якості флокулянтів у процесі освітлення води методом коагуляції. Спільне використання коагулянтів та флокулянтів інтенсифікує роботу очисних споруд і підвищує якість води [44].

Найбільш перспективними для очищення води серед полімерів є такі, що поєднують декілька механізмів видалення забруднень з води, тобто мають комплексну дію – можуть виступати як флокулянти і комплексоутворювачі. Таким є полімер комплексної дії – полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) [45].

Полігексаметиленгуанідин має елементарну ланку (1), яка містить дві заміщенні та одну протоновану аміногрупу, хімічні властивості ПГМГ повторюють властивості поліамінів та четвертичних амонійних сполук [46]. ПГМГ спроможний утворювати амінокомплекси, має флокулюючі властивості [47] та низьку токсичність [48,49].



$n = 30-120$.

Окрім того, ПГМГ відноситься до біоцидних препаратів, які можуть одночасно діяти як на аеробну, так і на анаеробну мікрофлору [46] і не індукують мутагенез і формування резистентності мікрофлори води [50,47]. Однією з переваг ПГМГ як агенту, який використовується для очищення води, є те, що він вдало поєднує біоцидні, комплексоутворюючі та флокулюючі властивості, ПГМГ успішно зарекомендував себе як ефективний катіонний флокулянт [51]. Поряд з бактерицидними властивостями гуанідинові сполуки виявляють альгицидні, завдяки чому вони рекомендовані для боротьби з біообрастанням систем водневого охолодження, плотин, дамб, басейнів тощо [46].

Однією з переваг ПГМГ в порівнянні з іншими флокулянтами є його здатність зменшувати дозу коагулянту (2÷4) рази, який використовується у технологіях очищення питної води, а в деяких випадках зовсім відмовитись від нього [47,52].

Наприклад, авторами [53] досліджено залежність каламутності води від дози ПГМГ (1,5÷10) мг/дм³ при низькій температурі води (1⁰С). Доведено, що при різній каламутності вихідної води додавання ПГМГ призводить до суттєвого її зниження, що свідчить про ефективні флокулюючі властивості ПГМГ. Водночас, в роботі встановлено, що використання ПГМГ в якості флокулянту сумісно з коагулянтом (сульфатом алюмінію) суттєво знижує залишкову концентрацію алюмінію в очищеній воді.

Водночас з цим, ПГМГ використовують для створення композиційних складів (композицій). Автори патенту [54] довели доцільність використання композиційного складу $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{ПГМГ}]$ з масовим відношенням сульфату алюмінію та ПГМГ від 10:1 до 150:1. Цей композит виявився ефективним для забезпечення високої якості освітлення, знезараження, знебарвлення питної води в технологічному циклі, а також для виключення послідовного введення реагентів, а саме: коагулянту, флокулянту та знезаражувача, що суттєво спрощує не тільки реагентне господарство, але і вузли введення реагентів у воду.

В роботі [55] автори, виходять з того, що в нейтральних та лужних водних середовищах Fe(III) знаходиться у вигляді негативно заряджених частинок гідратованого магнетиту і зв'язується з позитивно зарядженими групами макромолекул ПГМГ кулонівськими силами з утворенням полікомплексів.

Комплексоутворюючі та конформаційні властивості ПГМГ розглянуто в роботі [56] при взаємодії ПГМГ з бромфеноловим червоним. Експериментальні дані пояснюються згідно існуючих уявлень про конформацію сильно зарядженого поліелектроліта у кислому середовищі. Припущено, що при $\text{pH} = 5,5$ ПГМГ має конформацію витягнутого стрижня, який при взаємодії з барвником згортається в «клубок», що призводить до зменшення електропровідності системи і захоплення контріонів Cl^- у внутрішній об'єм макромолекули [57].

З використанням віскозиметрії в роботі [53] встановлено, що збільшення концентрації ПГМГ в розчині призводить до скручування макромолекули в «макроклубок».

Останнім часом до розробки методів очищення води ефективно долучаються дослідження можливостей використання комплексоутворюючих реагентів в поєднанні з іншими способами технології водоочищення.

Імпрегновані полімерні сорбенти мають високу ємність та селективність по відношенню до іонів металів [58,59].

Так [60], ПГМГ і амід малеїнової кислоти були обрані у якості модифікатора поверхні силікагелю. Виявлено, що карбоксильні групи, які присутні в полімерному ланцюжку, доповнюють гуанідинові групи в процесі утворення комплексів з іонами перехідних металів і поліпшують іонообмінні властивості модифікованого сорбенту. Досліджено ступінь адсорбції катіонів: Zn(II), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Co(II). Виявлено, що отриманий модифікований кремнезем із закріпленим амідом малеїнової кислоти і ПГМГ має високу сорбційну активність по відношенню до катіонів перехідних металів в лужному середовищі та його кінетичні характеристики ближче до неорганічних сорбентів, ніж до полімерних.

Показано [52,61], що збільшити спектр металів, які здатні вилучатися з водних розчинів за допомогою модифікованих сорбентів, можна, поєднавши властивості ПГМГ з іншою активною сполукою, яка має відповідні функціональні групи. Так, проведено закріплення ПГМГ та солі арсеназо I на поверхні силікагелю та здійснено вилучення наступних металів з водного розчину: Al(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Ni(II), Pb(II), Sr(II).

В роботі [62] розглянуто особливості концентрування іонів металів кремнеземом, модифікованим ПГМГ та 8-оксіхінолін-5-сульфо кислотою (SiO₂-ПГМГ-Oxin).

Здатність ПГМГ утворювати з поверхнею силікагелю міцний хімічний зв'язок [63] та його комплексоутворюючі властивості роблять ПГМГ перспективним для модифікування поверхні сорбентів та покращення селективних можливостей сорбційних матеріалів. В роботі [64] досліджено сорбція Pd(II) та Co(II) на послідовно модифікованому силікагелі полігексаметиленгуанідином та сіллю нітрузо-R. Селективне вилучення Co(II), Cu(II), Fe(III), проведено [65] на силікагелі іммобілізованими ПГМГ та сульфаніламідом.

Ці роботи, насамперед, направлені на виявлення принципової можливості концентрування іонів важких металів за допомогою модифікованих

силікагелів, в тому числі, і для визначення малих концентрацій металів в розчинах.

Підсумковий аналіз недоліків існуючих технологій очищення води від іонів важких металів виявив:

- реагентний спосіб очищення супроводжується утворенням колоїдних розчинів, які суттєво пригнічують швидкість седиментації і, проходячи крізь фільтрувальний шар, підвищують залишкові концентрації металів в воді;
- на ефективність очищення стічних вод сорбційним та реагентним способом вагомо впливає вихідна мінералізація води та рН середовища;
- сорбційні технології очищення стічних вод від іонів важких металів пов'язані з використанням високовартісних матеріалів, складними методами синтезу сорбентів та їх регенерації, їх хімічним та механічним зношуванням;
- сорбційні технології передбачають застосування багатостадійних методів, а реагентний спосіб очищення потребує стадії глибокого доочищення води. Це, вочевидь, значно підвищує енерговитрати;
- нанофільтрування вимагає контролю рН забрудненої води та її вихідного хімічного складу, потребує відмивки та регенерації мембран, великих енерговитрат. Мембрани для ультра- та нанофільтрування є високовартісними.

Слід зазначити, що наведені властивості ПГМГ є експериментальними і не мають переконливого наукового обґрунтування з точки зору механізму і закономірностей взаємодії ПГМГ з іонами металів-полютантів. Не достатньо виявлено вплив ПГМГ на седиментацію та фільтрування осаджених гідроксидів металів-полютантів, що ускладнює розробку ефективних технологічних процесів водоочищення.

1.4 Визначення мети і завдань дисертаційної роботи

Підсумки результатів огляду джерел інформації за темою дисертаційної роботи, сформульовано у вигляді заключень, які наведено нижче.

1. Складна екологічна ситуація, яка останнім часом спостерігається в Україні, обумовлена, перш за все, суттєвим впливом антропогенних факторів на

стан природних екосистем. Велика кількість небезпечних викидів хімічної промисловості потрапляє в поверхневі води, ґрунт, повітря. Існуючі технології утилізації відходів з метою повертання їх у виробничий цикл, очищення шкідливих відходів від полютантів та їх утилізація є застарілими, не ефективними та потребують оптимізації. Саме тому розробці нових, ресурсозберігаючих, енергоефективних та безпечних для людини і навколишнього середовища технологій очищення від забруднювачів приділяється пильна увага.

2. Добре відомо, що останнім часом розвиток науково-технічної бази енергетичної промисловості, геополітичні аспекти сучасності заподіяли вагомий перерозподіл навантаження на окремі галузі електроенергетиці. Складнощі, які пов'язані з нестачею сировинної бази, змушують шукати нові, ефективні та перспективні джерела енергії. Одним з розвинутих напрямів в енергетиці є геліоенергетика. На хіміко-металургійних заводах успішно ведеться розробка технологій виробництва елементів живлення на основі полікристалічної та монокристалічної кремнієвої сировини, внаслідок яких виникають багатотонажні шламові кремнійвмісні відходи, що погіршує стан довкілля і призводить до втрати компонентів багаторазового використання (SiC).

3. В той же час негативний техногенний вплив на стан водних ресурсів України стає все більш активним. Недотримання санітарних норм підприємствами, застарілі технології очищення відпрацьованої води, яку скидають у поверхневі води, створюють підвищений вміст токсичних речовин, в тому числі і важких металів, у довкіллі, що несе загрозу здоров'ю людини. Актуальність пошуку нових, більш досконалих та ефективних способів очищення води, зумовлена ще і тим, що існуючі технології усунення важких металів громіздкі, чутливі до рН середовища та потребують значних капіталовкладень, а широковживані методи реагентного очищення і коагуляції не забезпечують достатньо високого ступеню очищення.

4. Проведений нами критичний аналіз існуючих технологій утилізації і переробки шламових відходів кремнієвого виробництва, оцінювання

технологічного підходу щодо регенерації карбїду кремнію зі шламу процесу різання монокристалїчних пластин та очищення промивних розчинїв, які при цьому утворюються, показав, що нї один із методїв не забезпечує необхідних вимог щодо захисту довкілля. Крім того, аналіз літературних джерел свїдчить, що проблема очищення промивних розчинїв відмивки кремнійвмісних шламїв не вивчена і лишається гострою екологічною проблемою. Зазначене дає підстави стверджувати, що ефективним шляхом підвищення рівня вітчизняного кремнієвого виробництва є розробка ресурсозберїгаючої, комплексної технології регенерації SiC з кремнійвмісних шламїв та очищення промивних розчинїв кислотного вилуговування важких металїв зі шламу з метою повернення води у виробничий цикл або досягнення норм скидання у каналїзацію.

5. Огляд їснуючих способїв вилучення їонїв важких металїв з водних розчинїв свїдчить про необхідність пошуку шляхїв їнтенсифїкації процесу очищення води, а саме: збїльшення ступеню усунення з води важких металїв, підвищення швидкостї осадження, фїльтрування осадїв та зменшення їх вологоємностї.

Вищеперелїчені тези надали змогу визначити основну мету дисертації, яка полягає у розробленнї наукових засад і технології комплексної регенерації SiC зі шламових відходїв з подальшим очищенням промивних розчинїв процесу відмивки шламу. Внаслідок зазначеного проведено системні дослідження фізико-хімічних характеристик кремнійвмісних шламїв, умов кислотної відмивки шламїв, їх фізико-хімічних властивостей (хімічний склад, дисперсність). Для вдосконалення процесу нейтралїзації і очищення промивних розчинїв процесу відмивки запропоновано реагентно-флокуляційний метод з використанням полігексаметилєнгуанїдину (ПГМГ) як флокулянта комплексної дії.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях [1,2,3,4,10,14].

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

2.1.1 Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид

ПГМГ ГХ – високомолекулярний катіонний поліелектроліт, якому притаманні властивості органічної основи (далі – ПГМГ) (ТУ У 24.1.25274537-005-2003 і Зміни № 1 до них). ПГМГ – тверда речовина світлого кольору (гранули або брикети) без запаху; не розчинний в органічних розчинниках, гігроскопічний, добре розчиняється у воді (до 50 % при 60°C); термічно стійкий – температура розм'якшення (150÷160)°C, температура початку втрати маси при нагріванні у повітрі >300 °C, температура спалаху – 400 °C [48].

Вибухобезпечний, повністю розчинний у воді, розчинний у спирті, не втрачає своїх властивостей при від'ємних температурах, не розкладається і зберігає свої фізико-хімічні і біоцидні властивості до температури (+120) °C. Термін придатності 20%-го водного розчину – не менше 5-ти років, 100%-го концентрату – не менше 7-ми років; рН 1%-го водного розчину становить (7÷10,5). Солі ПГМГ – перспективні біоцидні препарати вітчизняного виробництва, являються аналогами застосовуваного хлоргексидину. З хімічної точки зору – це похідні азотистої основи – гуанідину.

ПГМГ відноситься до III класу помірно небезпечних речовин при попаданні в шлунок, до IV класу малонебезпечних речовин при нанесенні на шкіру за ГОСТ 12.1.007-76. Концентрація ПГМГ (0,05÷4) % за діючою речовиною при одноразовій дії на шкіру не викликає подразнюючої дії. За результатами проведених досліджень засновані наступні гігієнічні нормативи в об'єктах навколишнього середовища: концентрації полігексаметиленгуанідину гідрохлориду у повітрі робочої зони – 2 мг/м³ (аерозоль), в атмосферному повітрі населених пунктів – 0,03 мг/м³, на шкірі людини – 0,01 мг/см². Гігієнічними нормативами ГН 2.1.5.1315-03, встановлено значення ГДК ПГМГ в питній воді – 0,1 мг/дм³, у воді рибогосподарських водойм – 0,01 мг/дм³.

ПГМГ відноситься до біоцидів широкого спектру антимікробної активності у відношенні бактерій, вірусів (в тому числі, вірусів гепатитів, поліомієліту, грипу та інше), грибів [48].

Оброблені розчинами ПГМГ поверхні володіють бактерицидним ефектом, тому що ПГМГ має дезодоруючу дію і в залежності від поверхні та інших зовнішніх факторів може зберігатись від 3-х днів до 8-ми місяців. Завдяки цьому, він є унікальним біоцидом з так званою «пролонгованою дією».

На рисунку 2.1 представлено графічну формулу елементарної ланки ПГМГ.

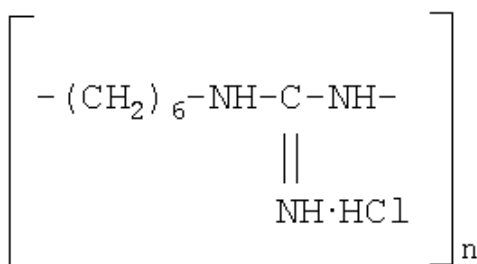


Рисунок 2.1 – Графічна формула елементарної ланки ПГМГ

$\text{NH}_2-\text{C}-\text{NH}_2$ – гуанідинова група полімеру, яка являє собою однокислотну

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NH} \end{array}$$

основу, при її протонуванні утворюється катіон гуанідинію, в якому позитивний заряд рівномірно розподіляється між трьома атомами нітрогену і тому солі гуанідину достатньо стійкі. Константа депротонування ПГМГ складає: $\text{pK}(\text{ПГМГ}) = 8,62$ [66].

Гуанідинова група містить дві заміщені і одну протоновану аміногрупу, внаслідок чого хімічні властивості ПГМГ аналогічні властивостям поліамінів та амонійних основ.

Іоногенні групи $>\text{C}=\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$, здатні вступати в аніонообмінні реакції, забезпечують розчинність полімеру в воді та набухання макроклубків під дією позитивних зарядів у сильно розведених розчинах, а також створюють на полімерних ланцюжках високий позитивний заряд і, таким чином, забезпечують можливість утворення комплексів з іонами металів [48].

2.1.2 Солі важких металів та реактиви

У роботі використано наступні солі важких металів: триводний нітрат міді – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4163-68, “ч.д.а.”; чотириводний нітрат кадмію – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 6262 – 79, “ч.д.а.”; нітрат плюмбуму – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ГОСТ 4236-77, “ч.д.а.”; семиводний сульфат цинку – ZnSO_4 , ГОСТ 4174-77, “ч.д.а.”. Використані для досліджень водні розчини солей мали концентрацію 50 г/дм³ за іоном важкого металу або, відповідно: $C(\text{Cu(II)}) = 0,78$ моль/дм³; $C(\text{Pb(II)}) = 0,24$ моль/дм³; $C(\text{Cd(II)}) = 0,45$ моль/дм³; $C(\text{Zn(II)}) = 0,77$ моль/дм³; окид кальцію (у вигляді вапняного „молока”) – CaO , “ч.д.а”, ГОСТ 86774-76; соляна кислота – HCl , “х.ч”, ГОСТ 3118-77; хлорид калію – KCl , “х.ч”, ГОСТ 4234-77; аргон “газоподібний” – Ar , ”, ГОСТ 10157-79.

Для проведення осадження іонів важких металів використано суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з концентрацією 1 моль/дм³; розчин ПГМГ з концентрацією 4,3 г/дм³ (0,02 моль/дм³) та 42,4 г/дм³ (0,24 моль/дм³).

2.2 Методи досліджень та методики проведення експериментів

2.2.1 Поляррографічний метод дослідження

Вольт-амперна крива (поляррографічна хвиля) відображає процес електровідновлення досліджуваної речовини в розчині, характеризує концентрацію та природу відновлювальної на катоді речовини. Висота хвилі (граничний дифузійний струм) прямо пропорційна концентрації відновлювальної речовини. Потенціал, при якому струм досягає половини граничного значення (потенціал напівхвилі $E_{1/2}$), є величиною постійною для даної речовини, її кількісною характеристикою, незалежною від концентрації. Зсув потенціалу напівхвилі $E_{1/2}$ у негативну область є одною з головних ознак процесу комплексоутворення [67].

Поляррографічне дослідження розчинів проведено на універсальному поляррографі ПУ–1, зі ртутним крапельним електродом в автоматичному двохелектродному режимі. Для видалення кисню, що заважає аналізу, через комірку з розчином безперервно продували аргон з використанням

гідрозатвору. Для уникнення появи полярографічних максимумів в розчин як поверхнево-активну речовину додавали поліакриламід ($C(\text{ПАА}) = 0,1\%$). Для зменшення міграційного руху іонів до полярографічного розчину додавали індиферентний електроліт KCl ($C(\text{KCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$), що виступав фоном, який відновлюється при більш від'ємному потенціалі, аніж досліджувані іони. У цьому випадку весь струм практично переносять іони індиферентного електроліту.

Полярографічне дослідження виконували при постійній концентрації іонів металів ($1,6 \text{ ммоль/дм}^3$ для Zn(II); $1,9 \text{ ммоль/дм}^3$ для Pb(II); $1,78 \text{ ммоль/дм}^3$ для Cu(II); $1,56 \text{ ммоль/дм}^3$ для Cd(II)) і за умови варіювання концентрації ПГМГ ($C(\text{ПГМГ}) = (0 \div 201) \text{ ммоль/дм}^3$). За результатами полярографічних досліджень оцінювали координаційне число для Me-ПГМГ-асоціатів та наближене значення констант нестійкості, з використанням формул 2.2 і 2.3. Значення b знаходили як тангенс кута нахилу прямої залежності (формула 2.1) значення величини зсуву потенціалу напівхвилі ($E_{1/2}$) від логарифму концентрації ПГМГ ($\lg[\text{ПГМГ}]$) [67].

$$\Delta E_{1/2} = a + b \cdot \lg[\text{ПГМГ}] \quad (2.1)$$

Розрахунок координаційного числа здійснювали згідно формули:

$$p = -zb / 0,058 \quad (2.2)$$

Розрахунок константи нестійкості здійснювали згідно формули:

$$pK = -za / 0,058 \quad (2.3)$$

2.2.2 Метод ІЧ-спектроскопії

Метод ІЧ-спектроскопії спрямований на визначення величин, що характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання хвиль, які відносяться до інфрачервоної ділянки спектру, яка відповідає переходам, пов'язаним зі зміною енергії коливань молекул у межах одного електронного стану [68]. В ІЧ-діапазоні проявляються переходи між коливальними та обертальними рівнями енергії молекул. Коливальний (інфрачервоний) спектр молекули представляє собою низку смуг поглинання,

які відповідають різним коливальним енергетичним переходам [69]. Метод інфрачервоної спектроскопії дає можливість оцінити характер зв'язків в молекулі і наявність в ній функціональних груп, що є принципово важливим при вивченні структурно-інформаційних властивостей різних речовин. Інфрачервоні спектри відрізняються великою індивідуальністю, що і визначає їх цінність при ідентифікації і вивченні будови сполук. Для одержання ІЧ-спектрів сполук типу Ме-ПГМГ-асоціатів використано спектрограф Varian Scimitar 1000 FT-IR. Приготування зразків для ІЧ-спектроскопії проводили змішуванням розчинів солей Fe(III), Pb(II), Cu(II), Zn(II) і Cd(II) ($C(\text{Fe(III)}) = C(\text{Pb(II)}) = C(\text{Cd(II)}) = C(\text{Cu(II)}) = C(\text{Zn(II)}) = 0,024 \text{ моль/дм}^3$) з розчином ПГМГ ($C(\text{ПГМГ}) = 0,024 \text{ моль/дм}^3$); рН розчину ПГМГ попередньо доводили розчином HCl до значення рН = 5,0. Отриманий осад промивали дистильованою водою з тим же значенням рН до негативної реакції на іони Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) і Fe(III), яка контролювалась фотометричними методами аналізу [70]. Зразки висушували при $T = 70^\circ\text{C}$ протягом 3-х діб. Отриманий порошок таблетували з KBr та аналізували [71,72]. Для ідентифікації зв'язків, існуючих в Ме-ПГМГ-асоціатах, використано хвилі, поглинання яких відповідали наявності гідроксидних груп (Me-OH) – $(1200 \div 600) \text{ см}^{-1}$, іонів гідроксидів та сорбованої води $(3650 \div 3500) \text{ см}^{-1}$, зв'язків з гуанідиною групою ПГМГ $(1630 \div 1655) \text{ см}^{-1}$ та валентних коливань ν (Me-N) – $(500 \div 300) \text{ см}^{-1}$, що підтверджують утворення амінокомплексів.

2.2.3 Фотометричні методи аналізу

Для кількісного визначення концентрації металів-полютантів використано оптичну густину згідно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot b, \quad (2.4)$$

де I_0 – інтенсивність вхідного потоку світла, Вт/м²; I – інтенсивність вихідного потоку світла, Вт/м²; ε – молярний коефіцієнт поглинання;

b – товщина шару, яка поглинає світло, см; C – концентрація розчину, моль/дм³ [67].

Залишкові концентрації Fe(III) та ПГМГ у воді після реагентно-флокуляційного очищення промивних розчинів кислотної відмивки кремнійвмісного шламу визначалися фотоколориметричним методом на однопроменевому фотоколориметрі КФК-2 у видимій області спектру.

Для аналізу на вміст Fe(III) використовували методику (ГОСТ-4011-72) зв'язування іонів Fe(III) з сульфосаліциловою кислотою в лужному середовищі. Дослідження проводили при $\lambda_{\max} = 416$ нм ($\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$).

Для аналізу на вміст ПГМГ використовували методику фотоколориметричного визначення забарвлених сполук ПГМГ з барвником еозин в буферному розчині з рН = 6,86 при довжині хвилі випромінювання $\lambda = 540$ нм, використовуючи кювети 50 мм [73].

Оптичну густину сполук типу Fe-ПГМГ-асоціатів визначали на спектрофотометрі UV-5800PC Spectrophotometer в діапазоні довжин хвиль від 230 нм до 450 нм. Концентрація іонів феруму лишалася постійною ($C(\text{Fe(III)}) = 0,3872$ ммоль/дм³), а концентрація ПГМГ варіювалася в діапазоні $(0 \div 0,2)$ ммоль/дм³.

2.2.4 Методика вимірювання рН розчинів

Вимірювання рН розчинів проводилося на рН-метрі (Portlab 102 pHMeter) з використанням скляного та хлор-срібного електродів. Для дослідження взаємодії іонів важких металів з ПГМГ застосовано метод рН-метричного вимірювання зміни рН середовища при взаємодії полютантів з ПГМГ. Для цього готували еквімолярні розчини ПГМГ і солей металів-полютантів ($C(\text{ПГМГ}) = C(\text{Me}) = 0,24$ моль/дм³). Спочатку визначали рН розчину солі важкого металу, який, як правило, становив $(3 \div 6)$ (в залежності від металу). Аналогічно вимірювали рН розчину ПГМГ, який має лужну реакцію (рН = 10). Далі, за допомогою поступового додавання HCl, середовище ПГМГ доводили до такого ж значення рН, що й у розчину солі металу. Від кожного з розчинів

відбирали по 30 см³ та зливали в одну склянку. По завершенню перебігу реакції суміш фільтрували через паперовий вузькопористий фільтр «зелена смуга» та виміряли рН фільтрату.

2.2.5 Метод реагентного вилучення іонів важких металів

Приготування суспензій до седиментації і фільтрування проводилося на установці Норвезького інституту природних ресурсів (NMB) «Jar-Test» (рисунок 2.2).

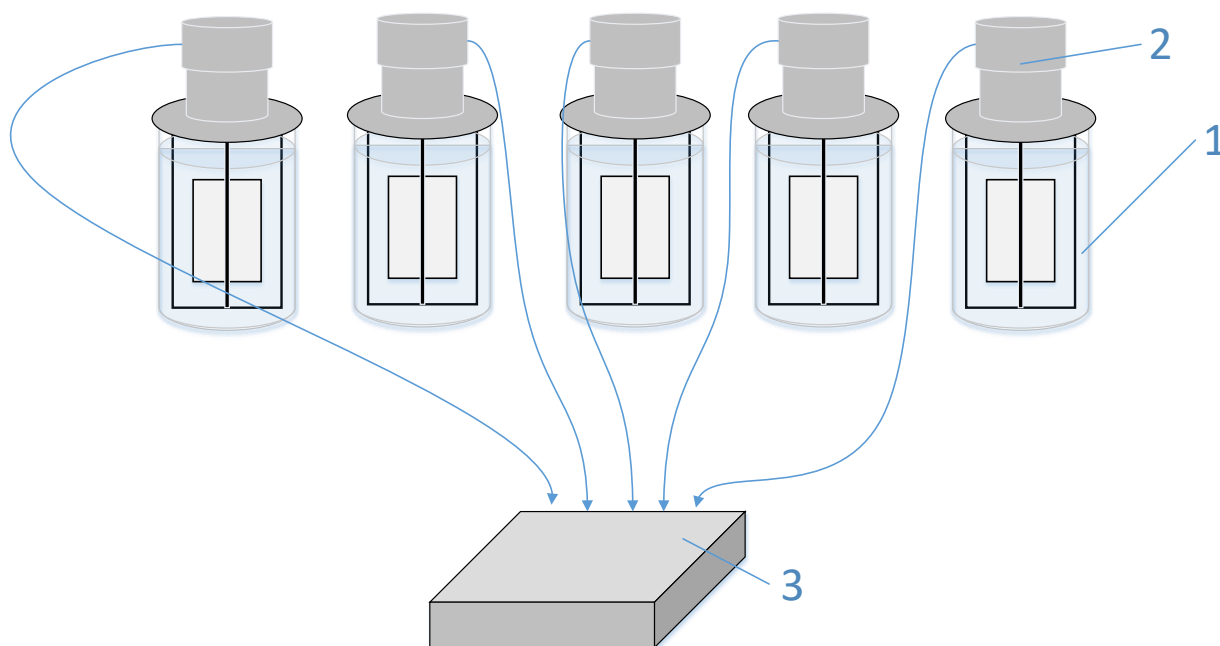


Рисунок 2.2 – Схема лабораторної установки для реагентного вилучення іонів важких металів. 1 – скляний стакан; 2 – лопатеві мішалки; 3 – пульт керування.

Установка складається з системи приводу, п'яти лопатевих мішалок та п'яти скляних стаканів з корисним об'ємом 800 см³. Прилад працює у двох режимах перемішування: швидкого – 150 об/хв та повільного – 60 об/хв. Установка дозволяла уніфікувати процеси приготування суспензій гідроксидів до седиментації та фільтрування.

Дослідження проведено на модельних і на реальних промивних розчинах. У кожний стакан попередньо вносили 600 см³ промивного розчину. Дозування всіх реагентів відбувалося протягом 3-х хвилин при інтенсивному

перемішуванні, після чого прилад перемикався на повільне перемішування, яке продовжувалося 10 хвилин.

Концентрація металів-полютантів у розчині складала $(1 \div 54)$ г/дм³, концентрація ПГМГ варіювалася в діапазоні $(0 \div 21)$ мг/дм³.

По завершенню повільного перемішування розчини відстоювали протягом 2 годин і далі з верхнього шару освітленої води відбирали проби, які аналізувалися на залишковий вміст іонів металів та ПГМГ.

2.2.6 Пікнометричний метод дослідження густини осадів

Пікнометричний метод волюмометричного аналізу базується на визначенні об'єму рідини, яка витісняється із пікнометра при зануренні в нього зразка досліджуваної твердої речовини.

За відомої температури у пікнометр з відомою масою (m_{Π}) і об'ємом (V_{Π}) вносили певну наважку висушеного до постійної маси осаду гідроксиду металу-полютанту ($m_{Me(OH)_n}$), витримували 20 хвилин для просочення його водою та доводили об'єм до мітки. З метою підготовки такого зразка осад гідроксиду металу профільтровано на вакуум-фільтраційні установці та висушено. Підбір температури сушіння осадів гідроксидів металів обумовлено температурою розкладання відповідних гідроксидів металів ($t_{\text{розкл. Cu(OH)}_2} = 70^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{розкл. Pb(OH)}_2} = 145^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{розкл. Cd(OH)}_2} = 130^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{розкл. Zn(OH)}_2} = 125^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{розкл. Fe(OH)}_3} = 500^{\circ}\text{C}$) і обрано так, щоб при просушуванні не відбувався розклад гідроксидів натомість відбувалось випаровування оклюдованої води.

Після просочення осаду об'єм доведено дистильованою водою до мітки пікнометра, пікнометр з осадом та водою знову зважено ($m_{\Pi+Me(OH)_n+H_2O}$), розраховано масу води (m_{H_2O}) та її об'єм ($V_{\text{в}}$) ($\rho_{H_2O} = 0,997$ г/см³ при $t = 22^{\circ}\text{C}$).

$$\text{Маса води: } m_{H_2O} = m_{\Pi+Me(OH)_n+H_2O} - m_{\Pi} - m_{Me(OH)_n} \quad (2.5)$$

$$\text{Об'єм води: } V_{H_2O} = m_{H_2O} / \rho_{H_2O} \quad (2.6)$$

Оскільки об'єм пікнометра V_{Π} відомий, то віднявши від нього об'єм води V_{H_2O} , можна отримати об'єм гідроксиду металу $V_{Me(OH)_n}$:

$$V_{Me(OH)_n} = V_{\Pi} - V_{H_2O} \quad (2.7)$$

та розрахувати його густину:

$$\rho_{Me(OH)_n} = m_{Me(OH)_n} / V_{Me(OH)_n} \quad (2.8)$$

2.2.7 Методика дослідження фільтрування суспензій гідроксидів металів

Для оцінки впливу ПГМГ на ефективність фільтрування розроблено та сконструйовано вакуум-фільтраційну установку, зображену на рисунку 2.3.

До розчину з відомим вмістом важкого металу (10 г/дм^3) при постійному перемішуванні магнітною мішалкою дозували розчини реагентів: Ca(OH)_2 та ПГМГ. Одразу після закінчення перемішування суспензії фільтрували на установці при постійному розрідженні.

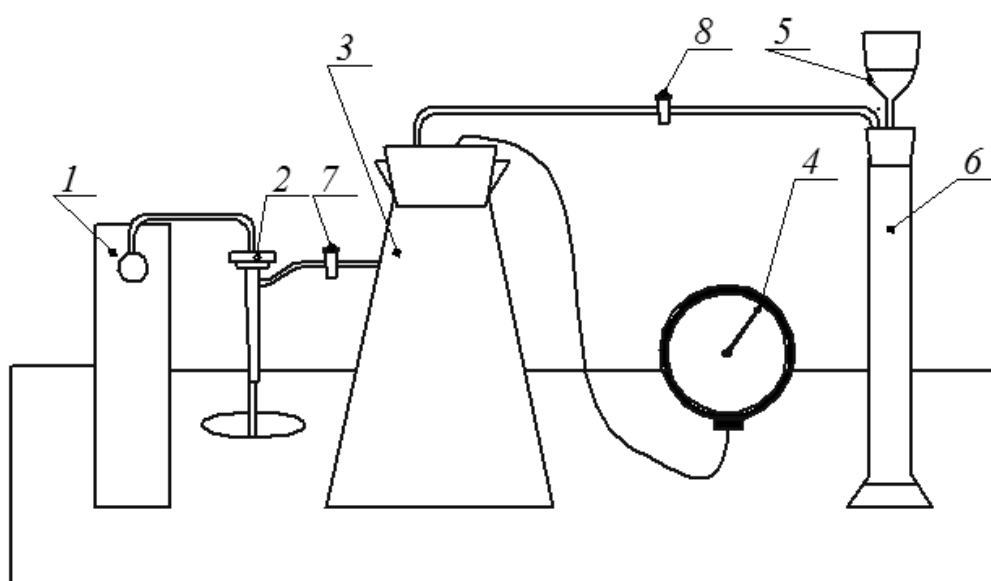


Рисунок 2.3 – Вакуум-фільтраційна установка. 1 – кран з водою; 2 – водоструминний насос; 3 – буферна ємність; 4 – вакуумметр; 5 – фільтруюча лійка; 6 – мірний циліндр; 7,8 – крани.

Фільтрування суспензії проводили при розрідженні $0,2 \text{ кгс/см}^2$ ($20,2 \text{ кПа}$). У колбі (3) за допомогою водострумного насосу (2) створювали розрідження,

значення якого відображалось на підключеному до буферної ємності вакуумметрі (4). При створенні потрібного вакууму для фільтрування кран (7) перекривали, а насос вимикали. Суміш, яку потрібно профільтрувати, переміщали в лійку (5) з керамічним пористим матеріалом, зверху якого знаходився щільний паперовий фільтр («зелена смуга»). Після цього відкривали кран (8) і одночасно вмикали секундомір для відліку часу. Значення об'єму фільтрату знімалися кожні 30 секунд.

2.2.8 Седиментаційний аналіз та розрахунок розмірів частинок гідроксидів металів

Седиментаційний аналіз використано для визначення розміру частинок та фракційного складу дисперсних систем методом безперервного зважування.

Так, на торсійних терезах (WAGA TORSYJNA-WTW) кожні 30 секунд фіксувалася маса осаду, що осідав на чашечку.

У основі седиментаційного аналізу лежить рівняння [74], яке зв'язує швидкість седиментації часточок з їхнім розміром:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0) \cdot g}}, \quad (2.9)$$

де r – еквівалентний радіус сферичної частинки, м;

η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с ($9,579 \cdot 10^{-4}$ Па·с);

u – швидкість седиментації частинки, м/с;

ρ та ρ_0 – густини дисперсійної фази та дисперсійного середовища, кг/м³;

g – прискорення сили тяжіння, м/с².

Вочевидь, що:

$$u = H/\tau, \quad (2.10)$$

де H – висота седиментації частинок, м; τ – час седиментації, с.

Визначивши експериментально швидкість седиментації частинок і густину дисперсійної фази та дисперсійного середовища, обчислено еквівалентні радіуси частинок, що осіли за певні інтервали часу.

Концентрація металів-полютантів у вихідному розчині складала 1 г/дм³, концентрація ПГМГ варіювалася в діапазоні (0÷21) мг/дм³.

2.2.9 Методики визначення залишкових кількостей іонів металів-полютантів у водних розчинах, осади та регенованому шламі

Залишкові кількості іонів важких металів в розчинах після реагентно-флокуляційного очищення визначено атомно-абсорбційним методом на приладі Analyst 300 Perkin Elmer. Цей метод призначений для проведення кількісного елементного аналізу за атомними спектрами поглинання і, в першу чергу, для визначення вмісту металів в розчинах їх солей. Межі виявлення більшості елементів в розчинах при атомізації становлять $(1 \div 100)$ мкг/дм³.

Для визначення вмісту іонів металів-полютантів в седиментованих осадах гідроксидів металів, осадах фільтрування та в регенованому шламі в роботі використано рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА). Аналіз на вміст металів полютантів проведено на рентгенівському флуоресцентному спектрометрі Expert 3L.

2.2.10 Методика визначення фазового складу регенованого шламу

Визначення фазового складу SiC-шламу проведено з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV. Даний прилад дозволяє визначати: кількісний та якісний фазовий склад досліджуваного матеріалу (злитки, прокат, дріт, деталі, порошок тощо), період кристалічної ґратки, розмір областей когерентного розсіяння (ОКР), ступінь деформації кристалічної ґратки, значення залишкових макронапружень методом $\sin^2\psi$, кристалографічну орієнтацію кристалів, ступінь кристалічності та товщину нанесених покриттів.

Метод аналізу – рентгеноструктурний фазовий аналіз. Дослідження всіх зразків проведено в мідному випромінюванні ($\text{Cu}\alpha = 0,15418$ нм). Для дослідження зразків використано схему фокусування за Брегом-Брентано [75]. Умови проведення досліджень: досліджений інтервал кутів $2\Theta = 30 \div 120^\circ$, крок

зйомки – 0,04°, час витримки в точці – 2 с; тривалість зйомки одного зразку тривало продовж 90 хв.

Аналіз отриманих рентгенівських спектрів та проведення кількісного та якісного фазового аналізу здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL, міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD PDXL, яка є інтегрованим програмним комплексом для проведення рентгенофазового аналізу порошкових дифрактограм.

Розрахунок розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) та ступінь деформації кристалічної ґратки проведено за методом Халдера-Вагнера [75]. Кількісний фазовий аналіз проведений методом RIR (Reference Intensity Ratio). Метод RIR полягає в порівнянні відношення інтенсивності найбільш сильних рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками.

Корундове число (R_k) (ReferenceIntensityRatio-RIR) дорівнює відношенню інтенсивності найбільш сильних рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками $w_k = 50\%$:

$$R_k = I_k^m \cdot I_{Al_2O_3}^m \quad (2.11)$$

Тоді масові частки кристалічних фаз у суміші можуть бути розраховані за допомогою рівняння:

$$w_k = \frac{I_k^{\max} / R_k}{\sum_i I_i^{\max} / R_i} \quad (2.12)$$

Якщо точне значення інтенсивності максимальної лінії зареєстрованої фази не може бути отримано, наприклад, у разі її перекривання з якою-небудь другою лінією, то для розрахунків можуть використовуватися інші лінії даної фази. У цьому випадку відношення інтенсивності використовуваних ліній до інтенсивності максимальної лінії буде коефіцієнтом при розрахунку значення вагового вмісту при використанні методу RIR. У цьому методі, на відміну від

методів добавок і внутрішнього стандарту, неможливо розрахувати вміст аморфних фаз. Зазвичай, величини RIR наводяться в базі даних ICDD.

2.2.11 Методика визначення дисперсності частинок регенерованого SiC-шламу

Розмір частинок та їх розподілення за гранулометричним складом проведено за допомогою лазерного дифракційного аналізатору Malvern Mastersizer 2000, управління якого здійснюється за допомогою стандартизованих протоколів вимірювань (SOP). Під час вимірювання частинки проходять через сфокусований промінь лазера та розсіюють світло, кутовий розподіл інтенсивності якого реєструється за допомогою набору світлочутливих детекторів. Обчислення розподілу частинок за розмірами проведено на підставі виміряної картини кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла, яке залежить від розміру і оптичних властивостей частинок.

2.2.12 Методика визначення вологоємності осадів процесу очищення промивних розчинів

Вологоємність осадів фільтрування суспензій гідроксидів металів-полутантів визначено методом термогравіметричного аналізу [76]. В основу цього методу покладено одночасна зміна маси і ентальпії в умовах програмованої зміни температури зразка (диференційний термічний аналіз (ДТА)). В ході термогравіметричного аналізу відбувався запис кривих: ДТА (крива залежності ΔT від часу), ДТГ (крива залежності Δm від часу) і Т (крива залежності температури зразка від часу). Аналіз вологоємності осадів проведено на дериватографі Q1500.

2.2.13 Методика дослідження структури осадів фільтрування

Електронна мікроскопія - це метод дослідження структур, що знаходяться поза межами видимості світлового мікроскопа і мають розміри менше одного мкм (від 1 мкм до 1-5 Å). Дія електронного мікроскопа заснована на

використанні спрямованого потоку електронів, роль лінз грають магніти (магнітні лінзи). Різні ділянки досліджуваного об'єкта по-різному затримують електрони, формуючи зображення досліджуваного об'єкта. Дослідження зразків сумішей гідроксидів металів седиментованих з промивних розчинів вилуговування проведено на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И.

2.2.14. Математична обробка результатів емпіричних лінійних залежностей

Для розрахунку координаційних чисел і констант нестійкості систем типу Ме-ПГМГ-асоціатів використано графічний метод (п. 2.2.1), який передбачає побудову апроксимаційної лінійної залежності загального типу $y = a + bx$. Для уточнення параметрів a і b обрано метод найменших квадратів [77].

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Полярографічні дослідження систем Ме-ПГМГ

Методом полярографії в роботі досліджено відновлення вище перелічених іонів металів (п. 2.1.2.) із систем типу Ме-ПГМГ. За результатами полярографічного дослідження визначено значення падіння граничного струму відновлення та зсуву потенціалу напівхвилі відновлення іону металу у негативну область.

Система Pb(II)-ПГМГ. Полярограми відновлення Pb(II) у присутності ПГМГ різної концентрації наведено на рисунку 3.1.

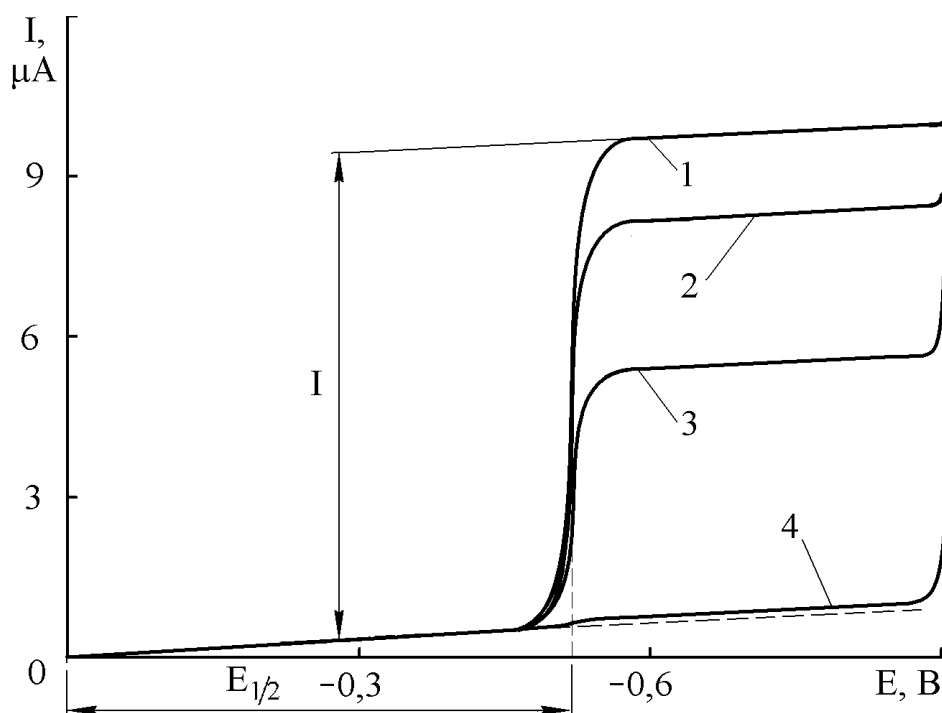


Рисунок 3.1 – Полярограми відновлення Pb(II) у присутності ПГМГ при значенні $pH = 6,1$: $C(Pb) = 1,9$ ммоль/дм³; 1 – $C(ПГМГ) = 0$ ммоль/дм³; 2 – 5,9 ммоль/дм³; 3 – 19 ммоль/дм³; 4 – 57 ммоль/дм³.

Як видно з рисунку 3.1, присутність ПГМГ в системі викликає зниження граничного струму відновлення відповідних аквакомплексів, зсуву потенціалу напівхвилі процесу відновлення Pb(II) не спостерігається. Можна припустити, що Pb(II) утворює з ПГМГ важкорозчинну сполуку, яка переходить в колоїдний стан, що віалізується характерною опалесцентністю. Цей факт підтверджується

турбідиметричними дослідженнями, які наведені в [78] по вивченню розчинів солі Pb(II) в присутності ПГМГ.

Система Cd(II)-ПГМГ. Полярограми відновлення Cd(II) в присутності ПГМГ різної концентрації наведено на рисунку 3.2.

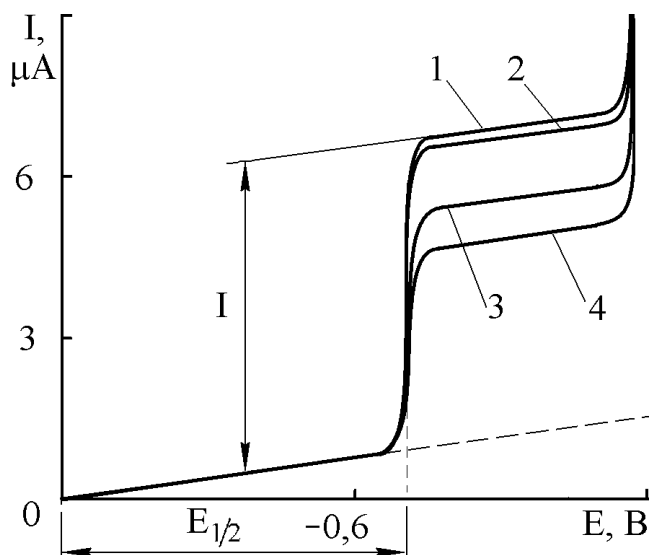


Рисунок 3.2 – Полярограми відновлення Cd(II) у присутності ПГМГ при значенні pH = 6,8: C(Cd) = 1,56 ммоль/дм³; 1 – C(ПГМГ) = 0 ммоль/дм³; 2 – 0,2 ммоль/дм³; 3 – 15 ммоль/дм³; 4 – 48 ммоль/дм³.

Як видно з рисунку 3.2, присутність ПГМГ в системі викликає зниження граничного струму відновлення відповідних аквакомплексів, зсув потенціалу напівхвилі процесу відновлення Cd(II) також не спостерігається. Зменшення значення граничного струму відновлення Cd(II) може, також, свідчити про взаємодію Cd(II) з ПГМГ, з утворенням нерозчинних сполук, які участі в процесі відновлення не приймають.

Система Zn(II)-ПГМГ. Полярограми відновлення Zn(II) в присутності ПГМГ різної концентрації наведено на рисунку 3.3.

З рисунку 3.3 видно, що полярографічне відновлення цинку із системи Zn(II)-ПГМГ відбувається із значним негативним зсувом потенціалу напівхвилі (рис. 3.3., крива 2) в порівнянні з катодним відновленням Zn(II) з аквакомплексу (рис. 3.3., крива 1).

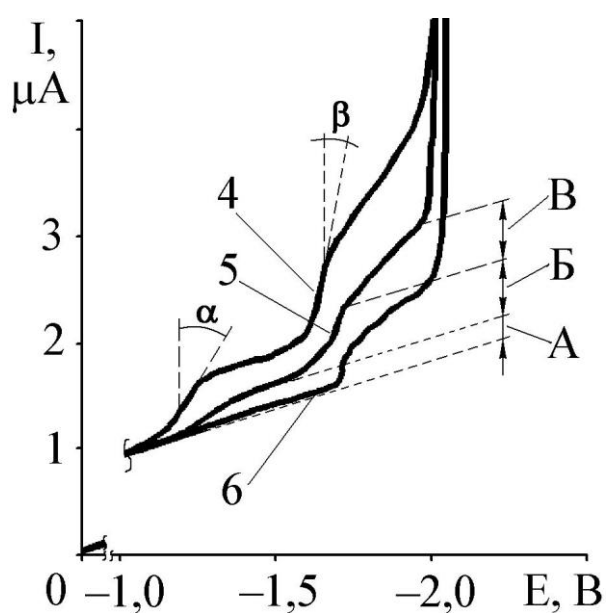
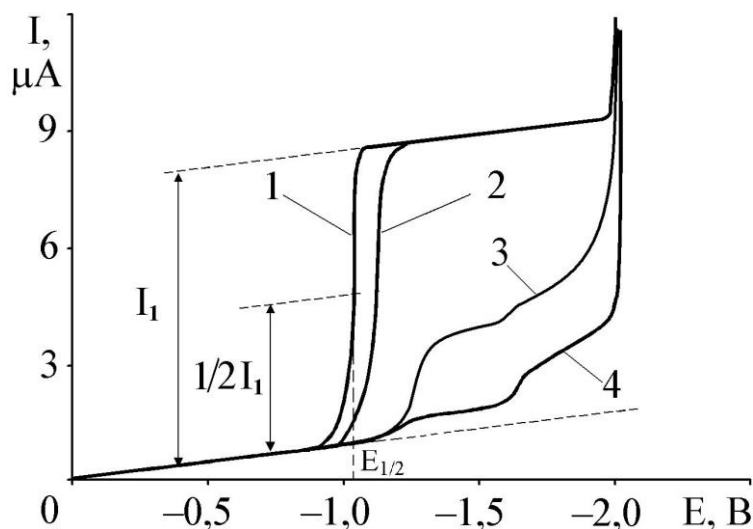


Рисунок 3.3 – Полярограми відновлення $Zn(II)$ у присутності ПГМГ при значенні $pH = 6,3$: $C(Zn) = 1,6$ ммоль/дм³; 1 – $C(ПГМГ) = 0$ ммоль/дм³; 2 – 0,23 ммоль/дм³; 3 – 4,8 ммоль/дм³; 4 – 15 ммоль/дм³; 5 – 53 ммоль/дм³; 6 – 201 ммоль/дм³; А – хвиля відновлення $Zn(II)$ із системи типу $Me(II)$ -ПГМГ та залишкового аквакомплексу $Zn(II)$; Б – В – розмита частина хвилі відновлення комплексу $Zn(II)$ -ПГМГ при розгортанні «клубка» ПГМГ в умовах збільшення градієнту потенціалу у розчині; $E_{1/2}$ – приклад визначення потенціалу напівхвилі; α і β – кути нахилу дотичних полярографічної хвилі при відповідних потенціалах напівхвиль ділянок А і Б.

При концентрації ПГМГ на рівні 0,23 ммоль/дм³ відбувається тільки часткове утворення комплексів з 1,6 ммоль/дм³ $Zn(II)$, внаслідок чого зниження

граничного струму відновлення Zn(II) у присутності ПГМГ (рис. 3.3, крива 2) не відбувається, натомість помітний катодний зсув потенціалу напівхвилі відновлення $E_{1/2}$ на 0,26 мВ пояснюється ускладненням розряду Zn(II) полігексаметиленгуанідином, адсорбованим на ртутній краплі. Підтвердженням значного перевищення поверхневої концентрації ПГМГ на зростаючій ртутній краплі, у порівнянні з концентрацією в об'ємі розчину, є факт гасіння полярографічних максимумів, які присутні при відновленні аквакомплексів іонів металів із розчинів без ПГМГ. Збільшення концентрації ПГМГ викликає подальший катодний зсув $E_{1/2}$ і супроводжується зниженням граничного струму відновлення цинку (рис.3.3, криві 4-6). Хвиля проходить через два етапи: перший (рис. 3.3, відрізок А), скоріш за все, відповідає катодному відновленню Zn(II) -ПГМГ-асоціату та залишкового аквакомплексу Zn(II) , враховуючи більш ніж 3х-кратний надлишок ПГМГ, це може свідчити про те, що тільки частина гуанідинових груп доступна до взаємодії з Zn(II) ; друга хвиля (рис. 3.3, відрізок Б-В) відповідає відновленню Zn(II) із Zn(II) -ПГМГ, що може бути викликано розгортанням «клубка» молекули ПГМГ при збільшенні градієнту потенціалу в розчині і вивільненням деякої частини метал-гуанідинових груп, відновлення яких спрощується при розгортанні молекули ПГМГ. З наявності двох хвиль на полярограмі для Zn(II) у присутності ПГМГ (рис. 3.9, криві 3 і 4) можна було би зробити висновок про одноелектронний механізм відновлення Zn(II) через Zn(I) до Zn^0 . Однак кут нахилу (рис. 3.9, α і β) полярографічної хвилі при відповідних потенціалах $E_{1/2}$ функціонально пов'язаний з числом електронів в елементарному акті розряду Zn(II) через Zn(I) до Zn^0 . Таким чином, значна відмінність кутів нахилу дотичних α і β до полярографічної хвилі на ділянках А і Б скоріш за все відповідає не одноелектронному механізму розряду Zn(II) через Zn(I) до Zn^0 , а послідовному відновленню Zn(II) -ПГМГ-асоціату (ділянка А, рис.3.3) і Zn(II) -ПГМГ-асоціату, вивільненого при розгортанні макромолекули при більших значеннях градієнту потенціалу у електролітичній комірці (ділянка Б-В, рис. 3.3).

Різке падіння граничного струму процесу відновлення при збільшенні концентрації ПГМГ можна пояснити випадінням в тверду фазу важкорозчинних сполук $Zn(II)$ з ПГМГ.

Залежність зсуву потенціалу напівхвилі відновлення $Zn(II)$ від логарифму концентрації ПГМГ представлено на рис. 3.4 кривою, в якій зменшується кут нахилу і не дотримується пряmolінійність залежності, за рахунок збільшення ступеню розгортання «клубка» молекули ПГМГ при збільшенні градієнту потенціалу в розчині.

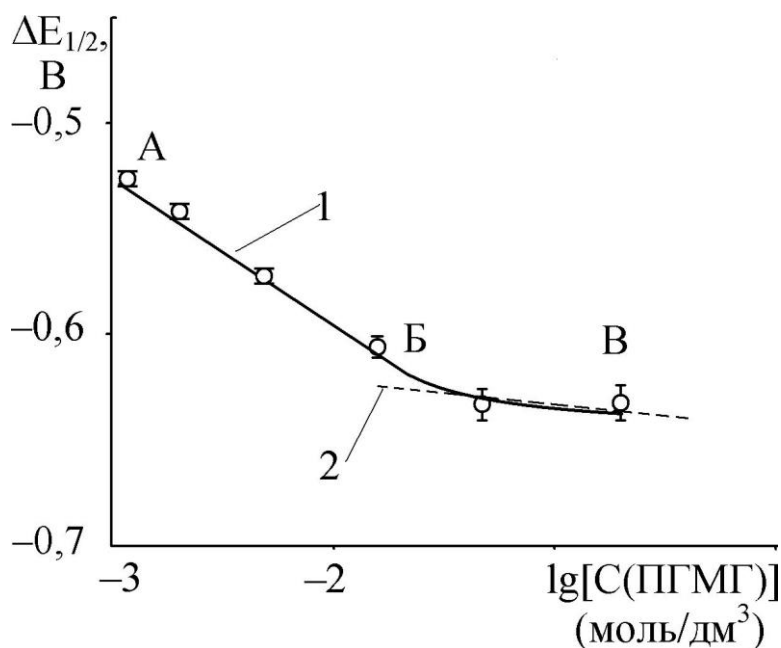


Рисунок 3.4 – Залежність зсуву потенціалу напівхвилі відновлення цинку на ртутному крапельному електроді від концентрації ПГМГ (1) і лінійна апроксимація (2) ділянки утворення комплексу $Zn(II)$ -ПГМГ в умовах відсутності аквакомплексу $Zn(II)$.

Знайдено рівняння апроксимаційної прямої ділянки Б-В для $Zn(II)$ -ПГМГ і оцінено координаційне число p та логарифм константи нестійкості ($K_{нест.}$).

Для обчислювання використано формули 2.1, 2.2, 2.3. Таким чином, рівняння апроксимаційної кривої по точках Б і В має вигляд:

$$\Delta E_{1/2} = -0,8992 - 0,1175 \cdot \lg[\text{ПГМГ}] \quad (3.1)$$

Змінне значення куту нахилу дотичної до кривої $E_{1/2} - \lg[\text{ПГМГ}]$ вказує на змінне значення координаційного числа p . При згортанні молекули ПГМГ в

«клубок» ефективна концентрація його зменшується, що створює фіктивне збільшення витрати ПГМГ на утворення асоціату. Причому розгортання «клубка» при збільшенні градієнту потенціалу в розчині ($E_{1/2} = 0,63$ В) призводить до збільшення ефективної концентрації ПГМГ і, як наслідок, зменшення координаційного числа (рис.3.4, апроксимаційна пряма 2). Переважний вплив на утворення Zn(II)-ПГМГ-асоціатів, скоріш за все, має ефект розгортання молекули ПГМГ при збільшенні градієнту потенціалу аніж згортання молекули ПГМГ в «клубок» [53,56] за рахунок збільшення концентрації до 201 ммоль/дм³.

Система Cu(II)-ПГМГ. Поляррографічне відновлення Cu(II) відбувається із значним катодним зсувом потенціалу напівхвилі (рис. 3.5) у присутності ПГМГ і з чітко зазначеними двома етапами поляррографічної хвилі.

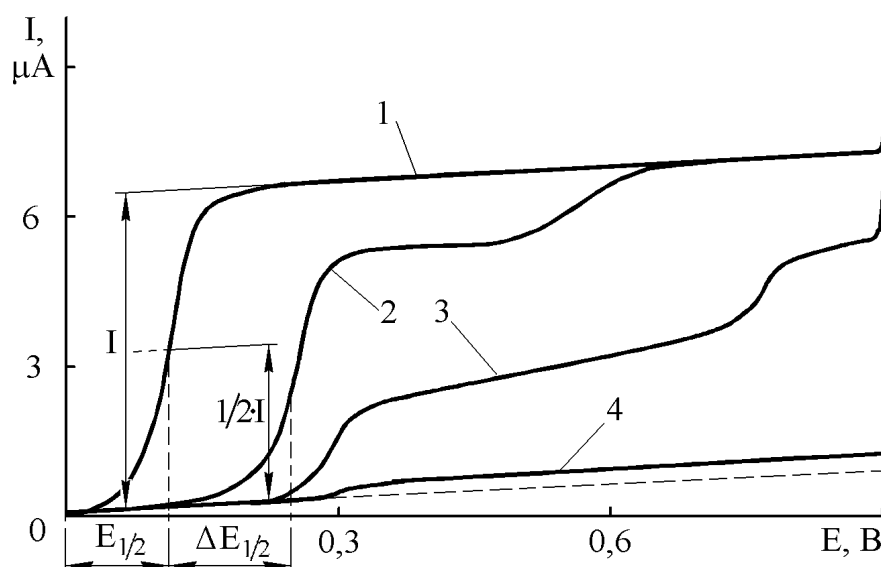


Рисунок 3.5 – Поляррограми відновлення Cu(II) у присутності ПГМГ при значенні рН = 5,8: $C(\text{Cu}) = 1,78$ ммоль/дм³; 1– $C(\text{ПГМГ}) = 0$ ммоль/дм³; 2 – 5,3 ммоль/дм³; 3 – 18 ммоль/дм³; 4 – 53 ммоль/дм³.

В літературі є дані про можливість відновлення Cu(II) у дві стадії через одновалентний стан для комплексів міді з амоніаком і амінами [79].

Однак, кут нахилу другої хвилі відновлення суттєво більший, що може свідчити про відновлення Cu(II) при розгортання молекули ПГМГ в умовах

збільшення градієнту потенціалу і відновлення Cu(II) , яке відбувається з «розкритих» функціональних груп Cu(II) -ПГМГ-асоціату.

До того ж, криві 3 і 4 (рис. 3.5), які показують різке зниження дифузійного струму відновлення сполуки типу Cu(II) -ПГМГ, скоріш за все говорять про те, що утворені сполуки є малорозчинними і, які надалі випадають в осад при збільшенні концентрації ПГМГ через зсув рівноваги в напрямку утворення твердої фази.

Залежність зсуву потенціалу напівхвилі відновлення Cu(II) від логарифму концентрації ПГМГ представлено на рисунку 3.6 кривою, в якій зменшується кут нахилу і не дотримується прямолінійність залежності, подібно до відновлення Zn(II) -ПГМГ-асоціатів.

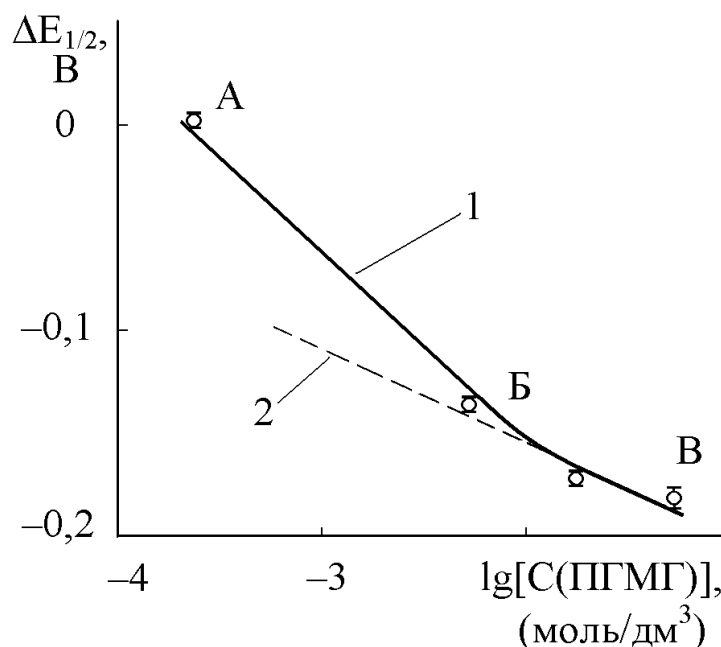


Рисунок 3.6 – Залежність зсуву потенціалу півхвилі відновлення купруму на ртутному крапельному електроді від концентрації ПГМГ (1) і лінійна апроксимація (2) ділянки утворення комплексу Cu(II) -ПГМГ в умовах відсутності аквакомплексу Cu(II) .

Знайдено рівняння апроксимаційної прямої ділянки Б-В і оцінено координаційне число r та константу нестійкості $K_{\text{нест.}}$ для Cu(II) -ПГМГ-

асоціатів. Для обчислювання використано формули 2.1, 2.2, 2.3. Таким чином, рівняння апроксимаційної кривої має вигляд:

$$\Delta E_{1/2} = -0,2453 - 0,0455 \cdot \lg[\text{ПГМГ}] \quad (3.2)$$

Значення координаційного числа та логарифма константи нестійкості для Cu (II)-ПГМГ-асоціатів на ділянці Б-В має значення: $p = 1,5$; $pK = 8,4$.

Відновлення Zn(II) та Cu(II) із асоціатів відбувається необоротно, тому наведені значення констант нестійкості є орієнтовними.

3.2 Сектрофотометричні дослідження системи Fe(III)-ПГМГ

Для підтвердження факту утворення Fe(III)-ПГМГ-асоціатів проведено спектрофотометричне дослідження у видимій області спектра (рис. 3.7), яке свідчить про збільшення оптичної густини розчину, який містить Fe(III), при додаванні в нього ПГМГ.

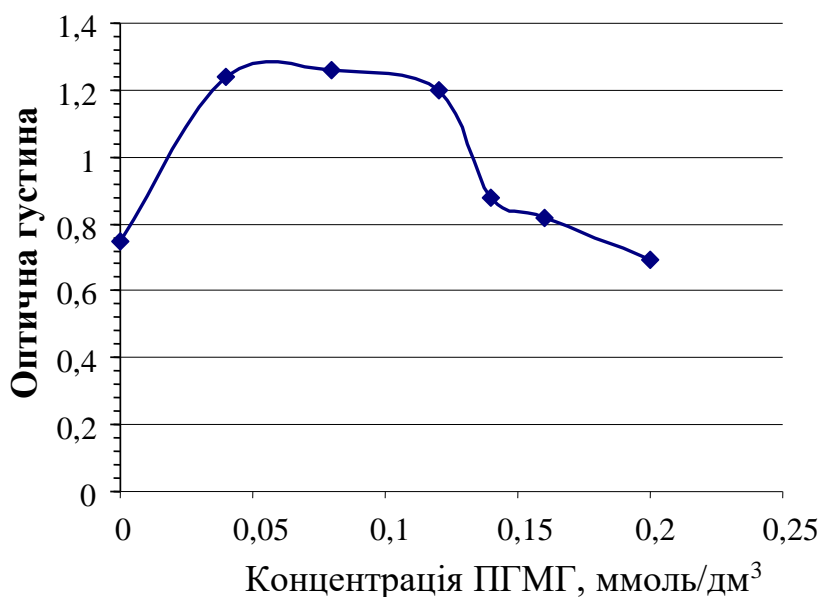


Рисунок 3.7 – Залежність оптичної густини розчину Fe(III)-ПГМГ-асоціату від концентрації ПГМГ ($C(\text{Fe(III)}) = 0,3872$ ммоль/дм³).

Збільшення концентрації ПГМГ і зв'язування Fe(III) спочатку викликає гасіння електромагнітної хвилі і підвищення оптичної густини, подальше додавання ПГМГ, ймовірно, веде до згортання ПГМГ в «клубок», що стимулює

захоплення у внутрішню сферу іонів Fe(III), що викликає більшу оптичну проникність.

3.3 Результати досліджень взаємодії іонів важких металів-полютантів з ПГМГ методом рН-метрії

Для підтвердження гіпотези про зв'язування іонів металів-полютантів з ПГМГ досліджено зміну рН реакційного середовища, тобто визначено рН розчину утворення сполуки Me(II)-ПГМГ згідно методики, наведеної в п. 2.2.4. Результати наведено в таблиці 3.1.

Як видно з таблиці 3.1 рН середовища після взаємодії ПГМГ з іонами металів зменшується, що свідчить про заміщення іонів гідрогену протонованої гуанідинової групи гідролізованими іонами металів при утворенні систем типу Me(II)-ПГМГ-асоціатів.

Таблиця 3.1 – Дослідження зміни рН середовища сполук Me(II)-ПГМГ у розчині

Метал	Me(II)		ПГМГ		Me(II)-ПГМГ	
	С, моль/дм ³	рН	С, моль/дм ³	рН	рН	ΔрН
Pb (II)	0,24	4,40	0,24	4,40	4,00	– 0,40
Cd (II)	0,24	5,65	0,24	5,65	5,35	– 0,30
Cu (II)	0,24	4,08	0,24	4,08	3,59	– 0,49
Zn (II)	0,24	5,70	0,24	5,70	5,60	– 0,10

Для визначення концентрацій гідролізованих іонів металів у розчинах використано наведена нижче схема обчислення.

Матеріальний баланс за іонами гідрогену складено за методикою, яка враховує гідроліз Me(II) до MeOH⁺ в середовищі з заданим значенням рН.

Процес утворення гідролізованого іона металу можна записати наступним чином:



тоді загальна концентрація металу у розчині складає:

$$C(Me^{2+}) = [Me^{2+}] + [Me(OH)^+]. \quad (3.4)$$

Константу рівноваги процесу дисоціації гідроксидіону металу (константа нестійкості) можна записати:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Me^{2+}] \cdot [OH^-]}{[Me(OH)^+]}, \quad (3.5)$$

тоді вираз (3.4) матиме вигляд:

$$C(Me^{2+}) = \frac{K_{\text{нест.}} \cdot [Me(OH)^+]}{[OH^-]} + [Me(OH)^+], \quad (3.6)$$

або після перетворення:

$$C(Me^{2+}) = [Me(OH)^+] \cdot \left(\frac{K_{\text{нест.}}}{[OH^-]} + 1 \right), \quad (3.7)$$

$$\text{або } C(Me^{2+}) = [Me(OH)^+] \cdot \left(\frac{K_{\text{нест.}} + [OH^-]}{[OH^-]} \right) \quad (3.8).$$

З рівняння 3.8 виводимо рівноважну концентрацію гідроксидіону металу:

$$[Me(OH)^+] = \frac{C(Me^{2+}) \cdot [OH^-]}{[OH^-] + K_{\text{нест.}}}. \quad (3.9)$$

Кількість іонів гідрогену, які заміщуються внаслідок взаємодії гідролізованих іонів металів з ПГМГ, обчислено згідно відповідних значень рН розчинів та з використанням довідникового значення $K_{\text{нест.}}$.

Результати розрахунків кількості іонів гідрогену і гідроксидіонів металів в розчинах до та після змішування розчинів солей металів та ПГМГ наведено в таблиці 3.2. З таблиці 3.2 видно, що кількість гідроксидіонів металів зменшується після додавання ПГМГ, що може свідчити про витрату $[Me(OH)^+]$ на утворення Ме-ПГМГ-асоціатів, внаслідок чого відбувається вивільнення H^+ з гуанідинових груп. З таблиці 3.2 також видно, що розрахована кількість іонів гідрогену, яка вивільнюється із гуанідинової групи в процесі взаємодії з іонами металу, витрачається на зміну рН середовища ($\Delta[H^+]$) і на нейтралізацію гідроксидіонів металів ($\Delta[Me(OH)^+]$). Сума витрат ($\Delta[H^+]$) і $\Delta[Me(OH)^+]$ співмірна з кількістю $[Me(OH)^+]$ до змішування.

Таблиця 3.2 – Зміна кількості іонів гідрогену і гідроксидіонів металів в розчинах при утворенні Me(II)-ПГМГ-асоціатів

Іон металу	[H ⁺]			[Me(OH) ⁺]			$\Delta[H^+] + \Delta[Me(OH)^+]$
	[H ⁺] до змішув.	[H ⁺] після змішув.	$\Delta[H^+]$	[Me(OH) ⁺] до змішув.	[Me(OH) ⁺] після змішув.	$\Delta[Me(OH)^+]$	
Pb (II)	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$6,02 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
Cd (II)	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$5,30 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-5}$
Cu (II)	$8,32 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$17,4 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$5,73 \cdot 10^{-5}$	$23,13 \cdot 10^{-5}$
Zn (II)	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$0,51 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-5}$	$6,18 \cdot 10^{-6}$	$0,67 \cdot 10^{-5}$

Цей факт може свідчити про взаємодію гідроксидіонів металу з депротонованими гуанідиновими групами з утворенням [MeOH-ПГМГ]Cl у вигляді важкорозчинних гідроксосолей для Pb (II) та Cd (II) або малорозчинних комплексів з гуанідиною групою [MeOH-ПГМГ]⁺ для Cu (II) та Zn (II).

3.4 ІЧ-спектроскопічне дослідження продуктів взаємодії іонів важких металів-полютантів з ПГМГ

Попередньо наведені аналізи полярографічних, спектрофотометричних та рН-метричних досліджень виявив взаємодію досліджуваних металів (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) з полігексаметіленгуанідином і висвітлив відмінності у механізмі утворення сполук взаємодії. З наведених в літературі ІЧ-спектрів [80,81] продуктів асоціації іонів Pb(II) з ПГМГ та іонів Cu(II) з ПГМГ автори роблять висновок, що асоціація іонів плюмбуму з ПГМГ веде до утворення нерозчинної гідроксосолі за участю гіпотетичної групи Pb(OH)₂Cl, що суперечить протіканню рівноважних процесів гідролізу Pb(II) в розчині. На ІЧ-спектрах осаду ПГМГ з іонами купруму автори [80] виявили смугу поглинання, яку віднесли до утворення зв'язків Cu-N та смугу валентних коливань групи OH⁻, але не представили інтерпретації цих даних.

Аналіз ІЧ-спектрограм, виконаний в дисертаційній роботі, виявив суттєві відмінності у кількості та інтенсивності смуг поглинання чистого ПГМГ (рис.3.8.) та його сполук з металами, що може свідчити про існуючі зміни в частотах валентних та деформаційних коливань в макромолекулах, що утворюються під час взаємодії іонів металів з ПГМГ. Помічена схожість в ІЧ-спектрах сполук ПГМГ з Cd(II) і Pb(II) на відміну від ІЧ-спектрів сполук ПГМГ з Zn(II), Fe(III) і Cu(II). З наведених нижче рисунків 3.9, 3.10, видно, що у присутності іонів Cd(II) і Pb(II) зникають смуги поглинання метиленових груп ($2930, 2860$) см^{-1} . Натомість цього в інтервалі частот, який відповідає смугам поглинання гідроксидних груп сорбованої води ($3650 \div 3500$) см^{-1} [82] з'являються слабкі смуги поглинання ($3604, 3568, 3432$) см^{-1} для сполук ПГМГ з Cd(II) та (3524) см^{-1} для аналогічної сполуки з Pb(II), яка відповідає валентним коливанням групи OH^- .

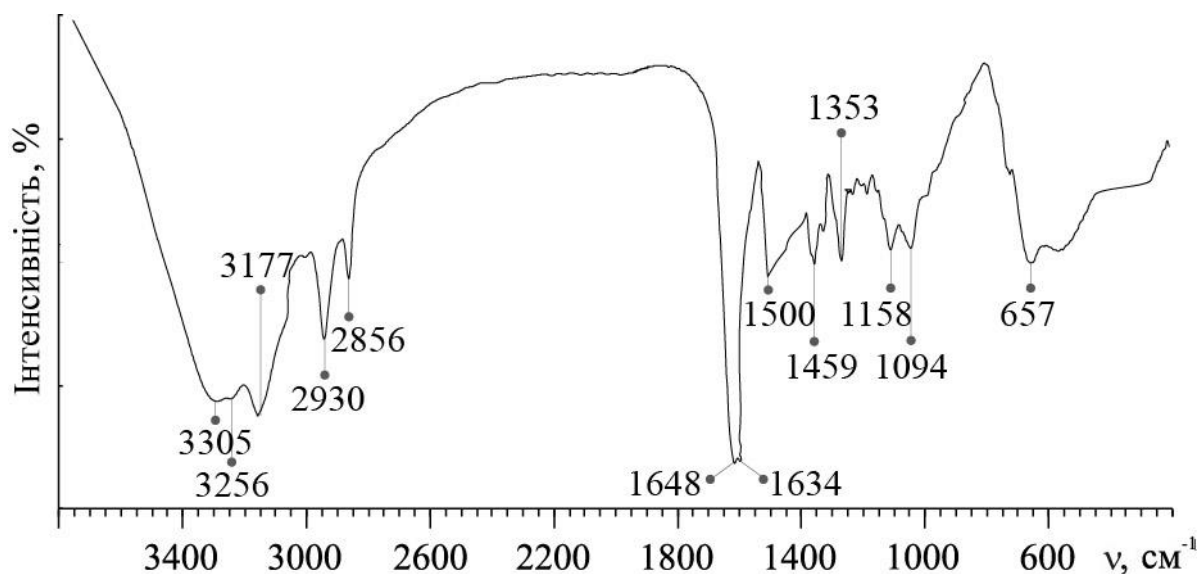


Рисунок 3.8 – ІЧ-спектр ПГМГ.

Значно зменшується інтенсивність смуги поглинання 3180 см^{-1} , що відповідає групі ($=\text{NH}_2^+$).

Крім цього, в літературі [82,83] є дані про те, що смуги, які відповідають деформаційним коливанням $\delta(\text{Me-OH})$ знаходяться в інтервалі від 1200 см^{-1} до 600 см^{-1} . Їх частота залежить від атомної маси металу, міцності водневих зв'язків, утворених OH -групою та ступеню ковалентності зв'язку Me-O .

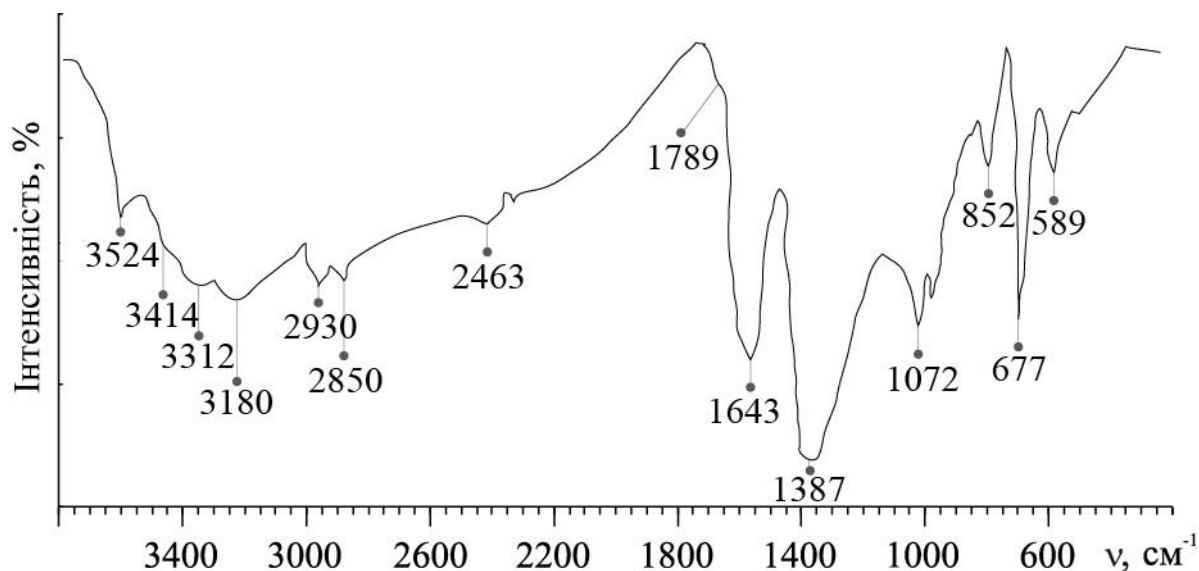


Рисунок 3.9 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи Pb(II)-ПГМГ.

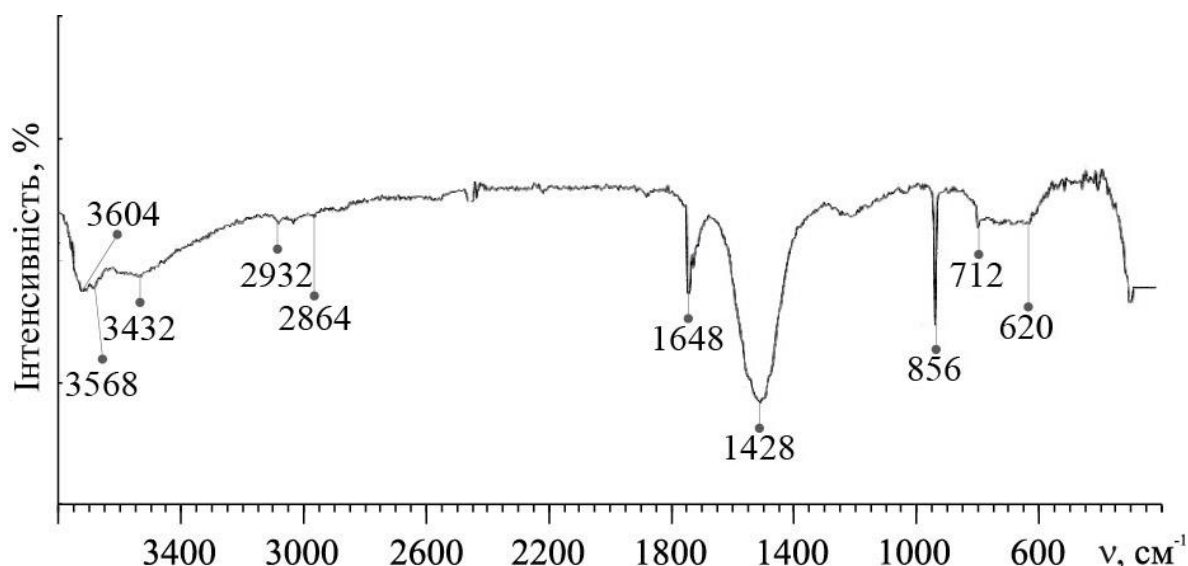


Рисунок 3.10 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи Cd(II)-ПГМГ.

Виходячи з наведених даних літератури смуги поглинання (1112,856,712,620) cm^{-1} для Cd(II)-ПГМГ і (1072,852,677,589) cm^{-1} для Pb(II)-ПГМГ можуть свідчити про виникнення аква- та гідроксидних зв'язків між ПГМГ та іонами металів. Окремо слід відмітити смугу поглинання 589 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням зв'язку Pb–O. Наявність факту збільшення кількості смуг поглинання та зростання їх інтенсивності свідчить на користь утворення агрегатів Pb(II) з ПГМГ саме у вигляді гідроксисполук, в тому числі, і за рахунок появи місткових зв'язків між групами OH та іонами металів [84].

Враховуючи той факт, що для гідроксокомплексів, на відміну від аквакомплексів, характерною особливістю ІЧ-спектрів є відсутність смуги поглинання, яка відповідає деформаційному коливанню $\delta_s(\text{Me-OH})$ в області $(1700\div 1600) \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.9, 3.10), можна припустити високу вірогідність утворення гідроксосолей металів (Cd(II) , Pb(II)) з ПГМГ шляхом заміщення H^+ в протонованій гуанідиновій групі на катіони CdOH^+ і PbOH^+ .

Поява досить потужних смуг поглинання з частотою $(1428) \text{ см}^{-1}$ для системи Cd(II) -ПГМГ і $(1387) \text{ см}^{-1}$ для Pb(II) -ПГМГ, і водночас з цим, значне зменшення інтенсивності смуги поглинання імінної групи гуанідина $(1648) \text{ см}^{-1}$, свідчить про вагомий перерозподіл електронної густини між атомами нітрогену гуанідинового кільця, а також про зменшення міцності зв'язку C=N $(1570) \text{ см}^{-1}$ в процесі виникнення сполук ПГМГ з поверхневими гідролізованими іонами Cd(II) і Pb(II) із залученням донорно-акцепторного механізму.

На рисунках 3.11, 3.12 наведені дані ІЧ-спектрометричного дослідження систем Cu(II) -ПГМГ і Zn(II) -ПГМГ.

Помітно, що інтенсивність смуг поглинання метиленових груп зменшується незначною мірою. В інтервалі частот, який відповідає смугам поглинання гідроксидних груп та сорбованої води $(3650\div 3500) \text{ см}^{-1}$ не спостерігається змін. В той же час у діапазоні частот $(500\div 300) \text{ см}^{-1}$ з'являються смуги поглинання $(592,460,350) \text{ см}^{-1}$ для Zn(II) -ПГМГ і $(590,478,447) \text{ см}^{-1}$ для Cu(II) -ПГМГ, які на думку авторів та згідно аналізу літератури [84] відповідають валентним коливанням $\nu(\text{Me-N})$ та підтверджують утворення амінокомплексів.

Інтенсивність смуги поглинання гуанідинової групи $(1648) \text{ см}^{-1}$ для Zn(II) -ПГМГ змінюється незначною мірою, для того щоб можна було би говорити про вагомий перерозподіл електронної густини у гуанідиновому кільці. Водночас з цим вузькі інтенсивні смуги поглинання $(700,828) \text{ см}^{-1}$ для Zn(II) надають інформацію про виникнення деформаційних коливань $\delta(\text{Me-OH})$ в гідроксокомплексах. Смуги поглинання $(1096,944) \text{ см}^{-1}$ мають більш розмиту конфігурацію і підтверджують те припущення, що в продукти взаємодії Zn(II) -ПГМГ катіон Zn(II) входить у гідролізованій формі.

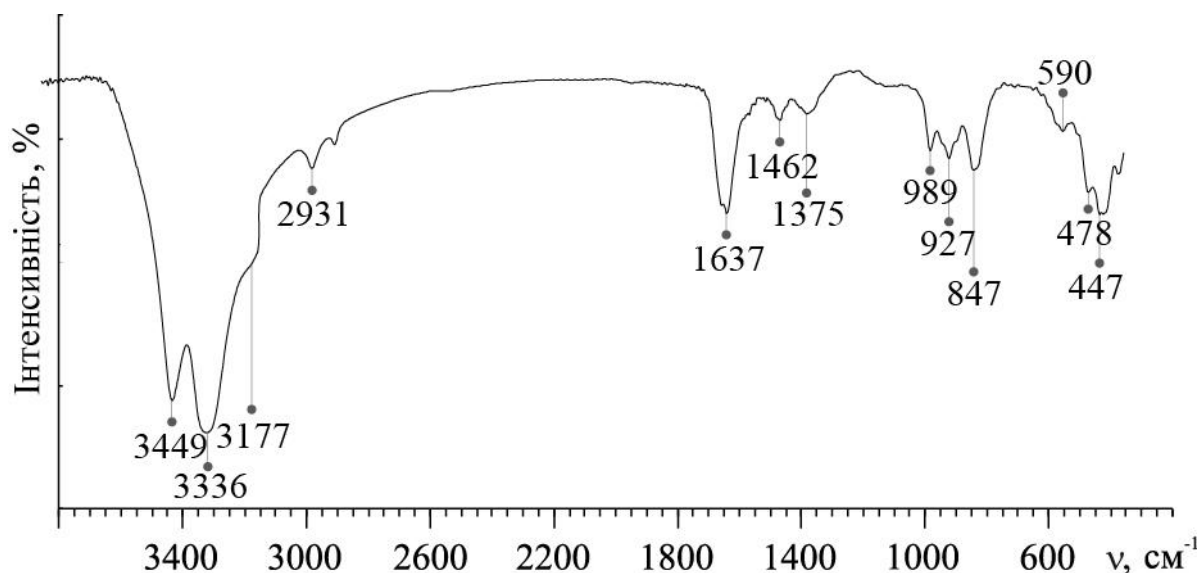


Рисунок 3.11 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи Cu(II)-ПГМГ.

Аналогічні висновки про присутність гідроксокупруму в продуктах взаємодії Cu(II) з ПГМГ можна зробити виходячи з наявності в ІЧ-спектрі системи Cu(II)-ПГМГ смуг поглинання (989,927,847) cm^{-1} , але потужність цих смуг набагато менша, що може говорити про інший механізм утворення Cu(II)-ПГМГ-асоціату. Для Cu(II)-ПГМГ, до того ж, спостерігається помітне зменшення потужності смуги поглинання гуанідинової групи (1648) cm^{-1} , що свідчить про її активну участь в донорно-акцепторній взаємодії (Me-N).

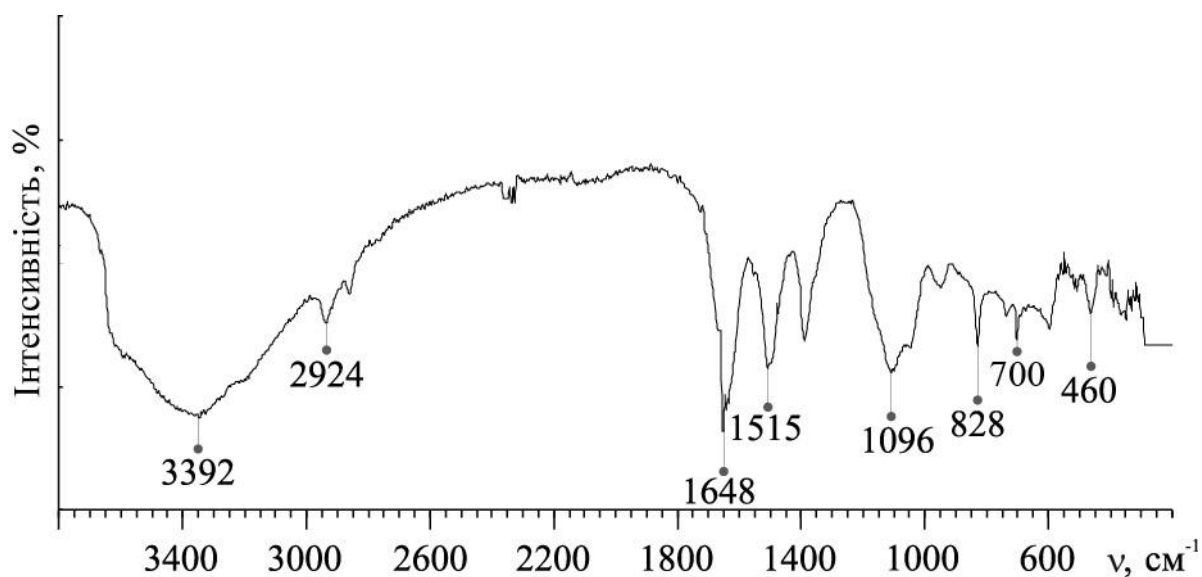


Рисунок 3.12 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи Zn(II)-ПГМГ.

У ІЧ-спектрі Zn(II)-ПГМГ викликає зацікавленість поява смуг поглинання в діапазоні $(1500\div1200)$ см^{-1} , які, скоріш за все, відповідають зв'язкам, що належать гідроксоаміну, тобто деформаційним (ножичним) коливанням $(=\text{NH}_2^+)$ (1515) см^{-1} і $(\text{N}-\text{OH})$ (1191) см^{-1} [82]. Така поведінка нітрогену гуанідинового кільця може свідчити про те, що не всі ланки полімеру (ПГМГ) приймають участь в утворенні донорно-акцепторних зв'язків з металом, але їх енергія взаємодії змінюється за рахунок координаційного зв'язку $(\text{Me}-\text{N})$ у сусідніх ланках.

Наявність в ІЧ-спектрах системи Fe(III)-ПГМГ більш вираженої смуги поглинання (972) см^{-1} (рис. 3.13), яка характеризує зв'язок $\delta(\text{Me}-\text{OH})$ іону металу з OH-групою, а також наявність смуги поглинання (3570) см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням OH-груп, дозволяє стверджувати взаємодію Fe(III) з ПГМГ, з утворенням гідроксоферуму, в тому числі, і за рахунок появи місткових зв'язків між групами OH та іоном металу.

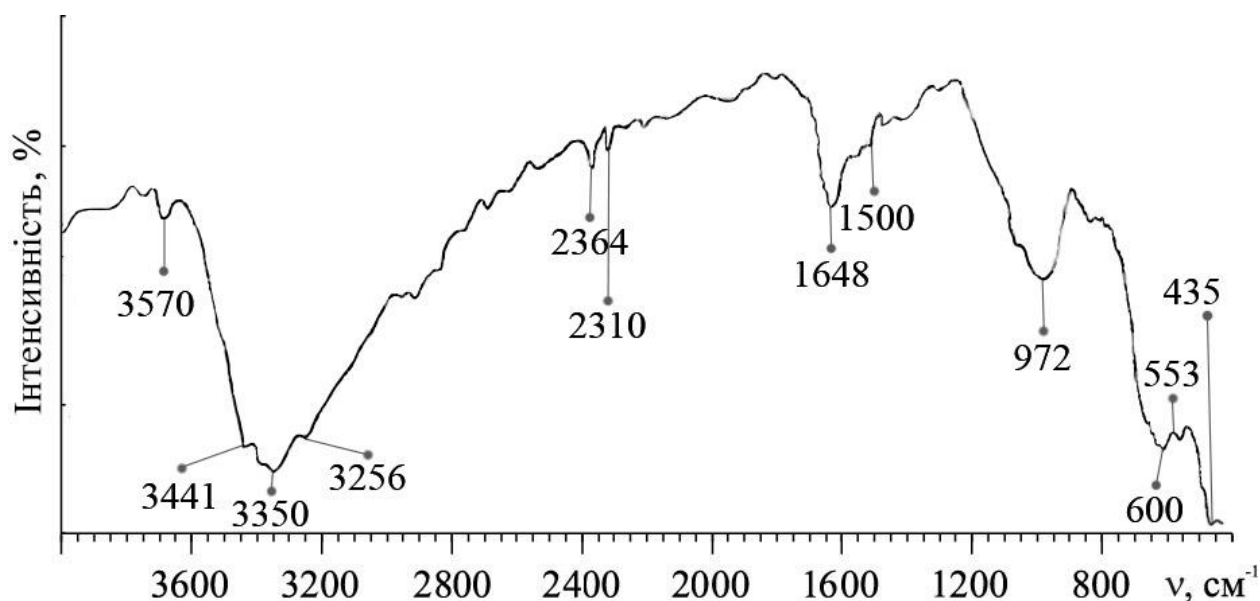


Рисунок 3.13 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи Fe(III)-ПГМГ.

В той же час у діапазоні частот $(500\div300)$ см^{-1} з'являються смуги поглинання $(553,435)$ см^{-1} , а інтенсивність смуги поглинання, притаманної гуанідиновій групі, зменшується. Це, згідно аналізу літератури [84,85], може

свідчити на користь утворення комплексних сполук феруму та ПГМГ, у які Fe(III) входить у гідролізованій формі.

3.5 Вплив ПГМГ на процес седиментації гідроксидів важких металів-полютантів

Таким чином, вищенаведені результати досліджень свідчать про взаємодію іонів Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) з ПГМГ, що надає змогу обґрунтувати технологічні аспекти використання ПГМГ як флокулянту при очищенні промивних розчинів кислотної відмивки іонів металів-полютантів процесу регенерації SiC з кремнійвмісного шламу.

Для цього досліджено вплив ПГМГ на швидкість седиментації продуктів взаємодії гідроксидів металів з ПГМГ та на швидкість фільтрування отриманих суспензій.

Попередні дослідження надали можливість вважати, що досліджувані метали (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) входять у склад продуктів взаємодії з ПГМГ у вигляді гідролізованих іонів, не залежно від того, за яким механізмом утворюються сполуки типу Me-ПГМГ. Водночас з цим для видалення іонів важких металів, як було зазначено раніш, їх переводять у нерозчинну форму, тому в роботі використали «вапняне молоко» для зв'язування іонів металів у гідроксиди. Кількість Ca(OH)₂, необхідна за стехіометрією для осадження іонів важких металів, становила у співвідношенні до металу 1,027:1. Для агрегації утворених гідроксидів у суспензію дозувався ПГМГ. Визначення впливу дози ПГМГ на процес очищення проведено шляхом варіювання його кількості. Концентрація іонів металів та Ca(OH)₂ лишалися незмінними.

Виявлено, що з використанням доз ПГМГ ((5,2÷7,8) мг/дм³ або в перерахунку – (8,8÷13,3) мг/кг SiC-шламу), досягається високий ступінь очищення (99,9 %) [87, 86] промивних розчинів від іонів важких металів-полютантів, при якому спостерігається збільшення швидкості седиментації та фільтрування гідроксидів досліджуваних металів у порівнянні з використанням менших кількостей ПГМГ. Подальше збільшення дози ПГМГ не призводить до прискорення процесу седиментації і фільтрування.

Приготування суспензій гідроксидів до седиментації відповідно для кожної концентрації ПГМГ ((0÷10,4) мг/дм³) проводилося на установці Норвезького інституту природних ресурсів (NMB) «Jar-Teast» згідно описаної вище методики (п.2.25).

Враховуючи той факт, що швидкість седиментації гідроксидів металів-полютантів найменша для Pb(II) і Fe(III), досліджено процес седиментації цих гідроксидів з метою розрахунку розміру частинок твердої фази та вивчення динаміки седиментації. Після завершення дозування і перемішування всіх реагентів (п 2.2.5) досліджено процес седиментації кожного з гідроксидів шляхом фіксування маси седиментованого осаду кожні 30 секунд.

Як видно з рисунку 3.14, у відсутності ПГМГ поріг седиментації Pb(OH)₂ настає після 6-ої хвилини осадження (крива 1).

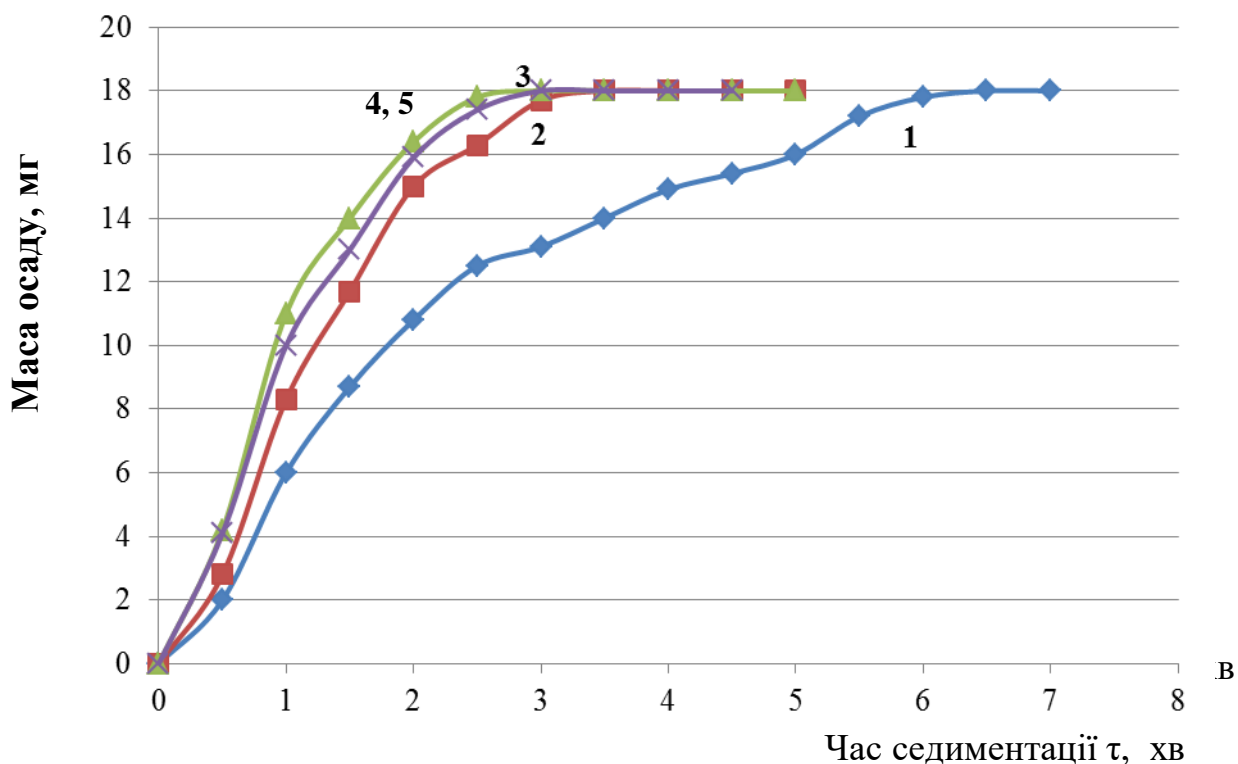


Рисунок 3.14 – Седиментаційні криві осадження Pb(OH)₂. Концентрація ПГМГ, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 2,6; 3 – 5,2; 4 – 7,8; 5 – 10,4.

При додаванні дози ПГМГ 2,6 мг/дм³ поріг седиментації настає вже після 3-ої хвилини, що відповідає кривій 2. При подальшому збільшенні кількості ПГМГ до 5,2 мг/дм³ тривалість швидкої седиментації становить 2,5 хв

(крива 3). Наступне зростання концентрації ПГМГ не призводить до прискорення седиментації, а навіть навпаки, уповільнює процес, як це видно на рисунку 3.14 (крива 4).

Такий вплив ПГМГ на процес седиментації гідроксиду $Pb(OH)_2$, вірогідно, пояснюється тим, що зі збільшенням концентрації молекула ПГМГ схильна згортатись в «клубок» [53,56] і не утворювати достатньої кількості зв'язків між частинками осаду. Тому для ефективної седиментації $Pb(OH)_2$ обрано дозу ПГМГ 5,2 мг/дм³.

Вочевидь, що для полідисперсної суспензії, що містить іони $Pb(OH)_2$, швидкість осідання частинок є різною. На рисунку 3.15 зображено седиментаційну криву 1 для гідроксиду $Pb(II)$ у відсутності ПГМГ.

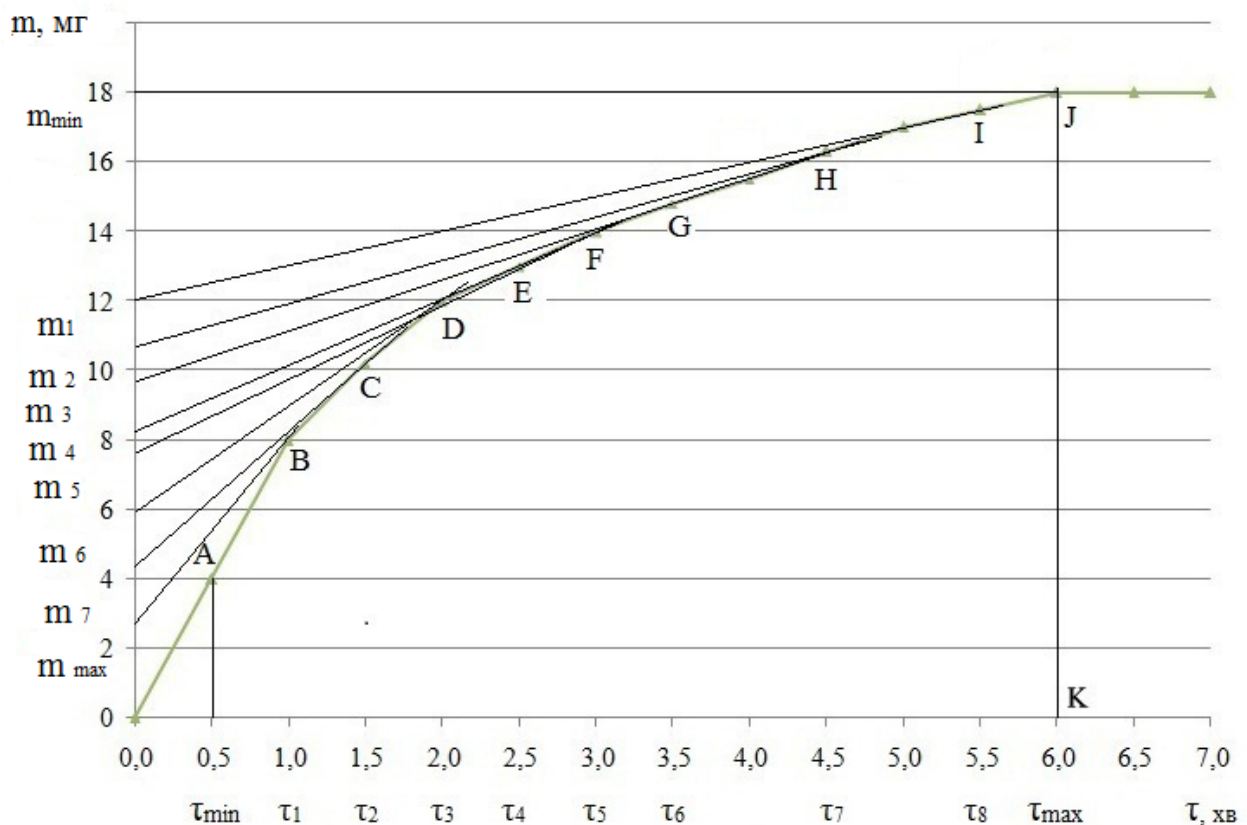


Рисунок 3.15 – Седиментаційна крива осадження $Pb(OH)_2$ без ПГМГ.

Коли з усієї системи осіли найбільші частинки (рис. 3.15, точка A на кривій, що відповідає часу τ_{min}), то швидкість накопичення осаду прогресивно зменшується. Після того, як осіли найменші частинки (рис. 3.15, точка J, час τ_{max}), швидкість накопичення осаду дорівнює нулю. В кожній з обраних точок проведено дотичні до кривої седиментації до перетину з віссю ординат.

Відрізок m_{\max} відповідає масі частинок із радіусами від r_{\max} до r_8 ; відрізок m_7 – від r_8 до r_7 , m_6 – від r_7 до r_6 , m_5 – від r_6 до r_5 , m_4 – від r_5 до r_4 , m_3 – від r_4 до r_3 , m_2 – від r_3 до r_2 , m_1 – від r_2 до r_1 , m_{\min} – від r_1 до r_{\min} .

Для розрахунку розміру частинок гідроксидів визначено питома густина осадів гідроксидів металів за допомогою пікнометричного методу (п. 2.2.6). Дані наведено в таблиці 3.3.

За значеннями ($\tau_{\max} \div \tau_{\min}$) та формулами 2.9, 2.10 (п. 2.2.8), які пов'язують швидкість осідання частинок та дані питомих густин гідроксидів металів-полютантів з їх розміром (табл. 3.3), розраховано значення радіусів частинок суспензії $Pb(OH)_2$: $r_{\min} = 6,77$ мкм; $r_1 = 7,06$ мкм; $r_2 = 7,8$ мкм; $r_3 = 8,88$ мкм; $r_4 = 9,56$ мкм; $r_5 = 10,5$ мкм; $r_6 = 11,7$ мкм; $r_7 = 14,0$ мкм; $r_8 = 16,6$ мкм; $r_{\max} = 23,0$ мкм.

Таблиця 3.3 – Значення питомих густин гідроксидів металів-полютантів

Гідроксид металу	$Pb(OH)_2$	$Cd(OH)_2$	$Cu(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
$\rho, \text{г/см}^3$	5,01	2,89	2,27	2,21	2,9

Відрізок JK (рис. 3.15) прийнято за 100 %, а за розмірами відрізків (m_{\min} , $m_1 \dots m_8$, m_{\max}) розраховано масову частку кожної фракції q , % (табл. 3.4).

$$q_{\min} = \frac{m_{\min}}{JK} \cdot 100\% = \frac{5,2}{18} \cdot 100 = 28,9\% \quad (3.10)$$

$$q_{\max} = \frac{m_{\max}}{JK} \cdot 100\% = \frac{2,8}{18} \cdot 100 = 15,6\% \quad (3.11)$$

За результатами розрахунків кривої седиментації побудовано диференційну криву розподілу частинок суспензії $Pb(OH)_2$ відповідно за їх розмірами в координатах $m/\Delta r = f(r)$ (рис. 3.16). Ця залежність являє собою відношення маси кожної фракції m до інтервалу радіусів частинок у цій фракції Δr від радіуса частинок. Тоді $(m/\Delta r) \cdot \Delta r = m$ і масовий вміст кожної фракції є пропорційним площі прямокутника.

Таблиця 3.4 – Розподіл частинок суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$ відповідно їх радіусу без ПГМГ

Діапазон радіусів частинок, мк	Маса частинок певного радіусу m, мг	Масова частка кожної фракції q, %
(6,77÷7,06)	5,2	28,9
(7,06÷7,80)	1,4	7,8
(7,80÷8,88)	1,2	6,7
(8,88÷9,56)	1,2	6,7
(9,56÷10,50)	1,2	6,7
(10,50÷11,70)	1,8	10
(11,70÷14,00)	1,8	10
(14,00÷16,60)	1,4	7,8
(16,60÷23,00)	2,8	15,6

Положення максимуму свідчить про те, що в суспензії переважають частинки розміром (5÷7) мкм.

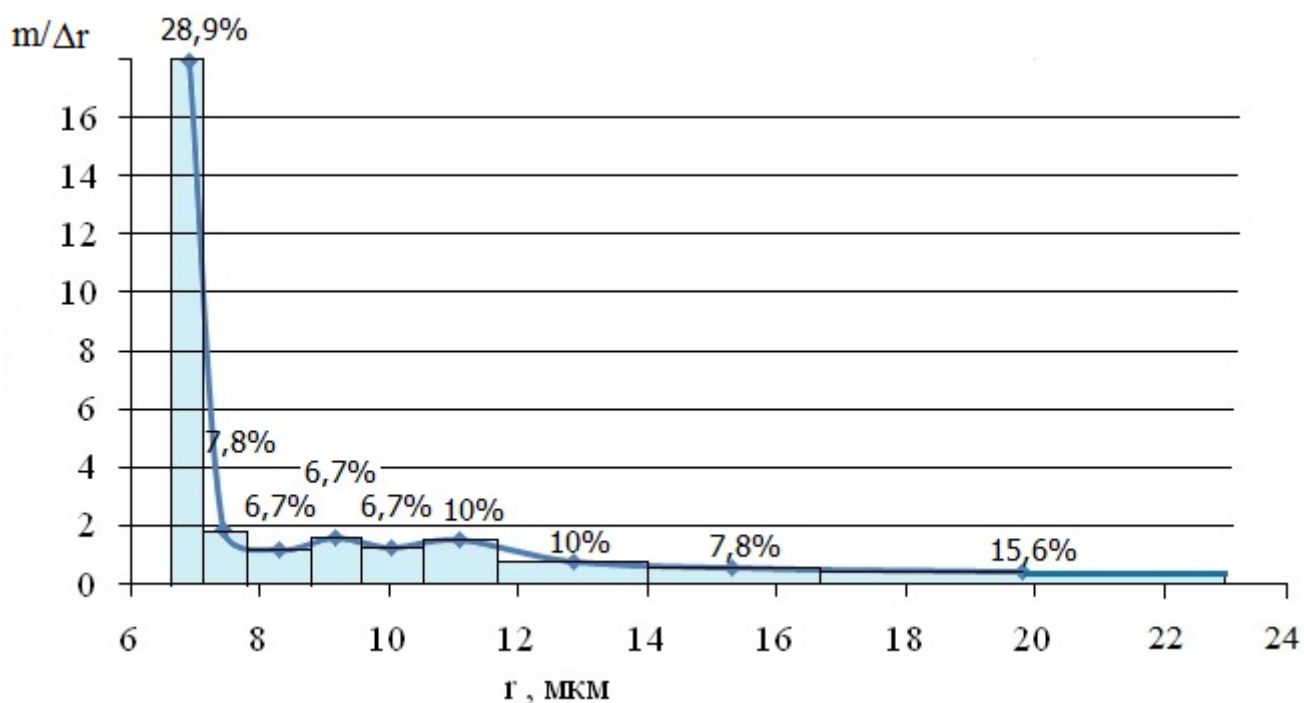


Рисунок 3.16 – Диференційна крива розподілу частинок суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$ за розмірами без ПГМГ.

У присутності ПГМГ осадження гідроксиду Рb (II) відбувається на 3 хвилини швидше, аніж без нього. Криву седиментації $Pb(OH)_2$ з використанням ПГМГ зображено на рисунку 3.17.

За значеннями $(\tau_{\max} \div \tau_{\min})$ та формулами 2.9, 2.10 (п. 2.2.8) розраховано значення радіусів частинок даної суспензії: $r_{\min} = 10,5$ мкм; $r_1 = 12,0$ мкм; $r_2 = 13,5$ мкм; $r_3 = 16,0$ мкм; $r_{\max} = 22,5$ мкм.

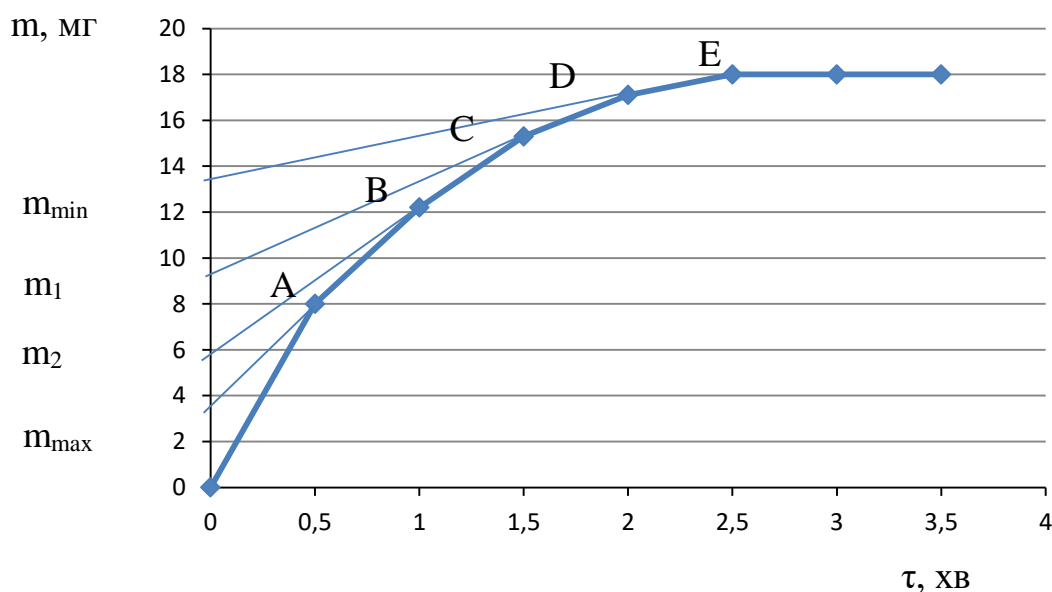


Рисунок 3.17 – Седиментаційна крива осадження часточок $Pb(OH)_2$ у присутності ПГМГ.

Відрізок, який виходить з точки E на кривій до перетину з віссю абсцис (рис. 3.17) прийнято за 100 %, за розмірами відрізків m_{\min} , m_1 , m_2 , m_{\max} розраховано масову частку кожної фракції (%). Дані наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Розподіл частинок суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$ у присутності ПГМГ відповідно їх радіусу

Діапазон радіусів частинок, мк	Маса частинок певного радіусу m , мг	Масова частка фракцій q , %
(10,50÷12,00)	4,0	22,2
(12,0÷13,50)	4,8	26,6
(13,50÷16,00)	3,2	17,7
(16,00÷22,50)	6,0	33,3

Диференційна крива розподілу частинок суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$ у присутності ПГМГ за розмірами наведено на рисунку 3.18.

У суспензії переважають частинки розміром (10,5÷13,5) мкм, про що свідчить положення максимуму.

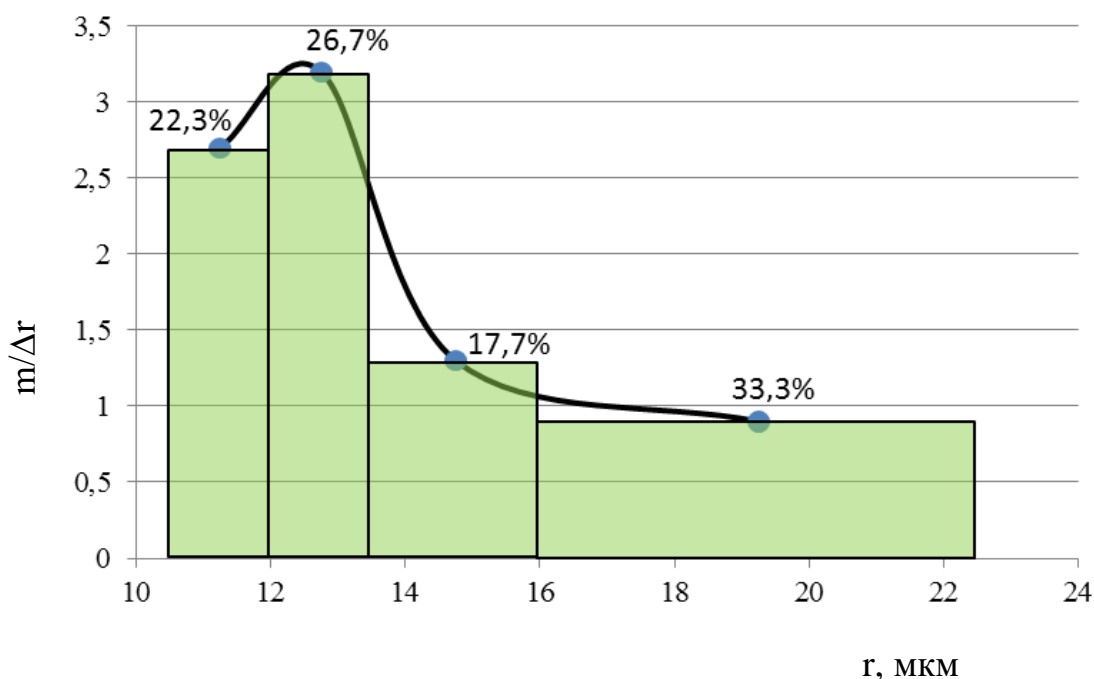


Рисунок 3.18 – Диференційна крива розподілу частинок суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$ за розмірами в присутності ПГМГ.

Відмінності в диференційних кривих розподілу частинок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ за розмірами з ПГМГ та без нього вказують на те, що без поліелектроліту в суспензії домінують частинки розміром (6÷7) мкм, а його наявність призводить

до того, що розмір переважної більшості частинок зростає до $(10,5 \div 12)$ мкм. Це свідчить про флокулюючу властивість ПГМГ.

Аналогічні розрахунки радіусів частинок гідроксидів Fe(III) та їх розподіл за фракціями процесу седиментації в присутності ПГМГ та без нього наведено в таблицях 3.6, 3.7. Седиментація Fe(OH)₃ досліджена при концентрації ПГМГ 5,2 мг/дм³. Розраховані радіуси частинок суспензії Fe(OH)₃ без ПГМГ: $r_{\min} = 9,2$ мкм; $r_1 = 10,5$ мкм; $r_2 = 11,0$ мкм; $r_3 = 12,1$ мкм; $r_4 = 13,2$ мкм; $r_5 = 13,7$ мкм; $r_{\max} = 14,2$ мкм. Розраховані радіуси частинок суспензії Fe(OH)₃ у присутності ПГМГ: $r_{\min} = 10,6$ мкм; $r_1 = 12,4$ мкм; $r_2 = 14,1$ мкм; $r_3 = 16,0$ мкм; $r_{\max} = 17,2$ мкм.

Таблиця 3.6 – Розподіл частинок суспензії Fe(OH)₃ відповідно їх радіусу без ПГМГ

Діапазон радіусів частинок, мк	Маса частинок певного радіусу m, мг	Масова частка фракцій q, %
(9,20÷10,50)	3,1	43,6
(10,50÷11,00)	1,9	26,7
(11,00÷12,10)	0,8	11,3
(12,10÷13,20)	0,7	9,9
(13,20÷13,70)	0,4	5,6
(13,70÷14,20)	0,2	2,8

Таблиця 3.7 – Розподіл частинок суспензії Fe(OH)₃ у присутності ПГМГ відповідно їх радіусу

Діапазон радіусів частинок, мк	Маса частинок певного радіусу Q, мг	Масова частка фракцій q, %
(10,60÷12,40)	0,85	12
(12,40÷14,10)	0,9	12,9
(14,10÷16,00)	3,35	48
(16,00÷17,20)	1,9	27

З таблиць 3.6, 3.7 видно, що у присутності ПГМГ масова частка крупнодисперсної фракції зростає, що свідчить про суттєве збільшення розмірів Fe(III)-ПГМГ-асоціатів, яке викликане флокулюючою дією ПГМГ.

Осад гідроксидів Cd (II), Cu(II), Zn(II) на відміну від осаду гідроксидів Pb (II) і Fe(III), седиментує дуже швидко за рахунок утворення крупніших агрегатів. Швидка седиментація Cd(OH)₂ відбувається приблизно за 30 секунд. Зважаючи на це, можна припустити, що осади Cd(OH)₂, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂ є монодисперсним. Радіуси частинок суспензій Cd(OH)₂, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂ обчислено за формулами 2.9, 2.10 (п. 2.2.8) і складають: $r(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 34,00 \text{ мкм}$; $r(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 39,00 \text{ мкм}$; $r(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 16,00 \text{ мкм}$.

Швидкість седиментації Pb(OH)₂ і Fe(OH)₃ сумісно з Cd(OH)₂, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂ співмірна швидкості седиментації гідроксидів Cd (II), Cu(II), Zn(II) ((0,5÷1) хв).

Таким чином, порівнюючи дані седиментаційних досліджень для Pb(OH)₂ і Fe(OH)₃ без ПГМГ та у його присутності, можна зробити висновок, що введення у суспензію гідроксидів металів ПГМГ призводить до укрупнення частинок осаду і, відповідно, сприяє прискоренню процесу седиментації.

3.6 Вплив ПГМГ на процес фільтрування суспензій гідроксидів важких металів-полютантів

Як згадувалося раніш (стор.31–33), видалення іонів важких металів зі стічних вод в діючих технологіях водоочищення стикається з проблемами, пов'язаними з седиментацією осадів, їх фільтруванням і внаслідок чого недостатнім ступенем очищення від іонів полютантів [88].

Дослідження впливу ПГМГ на швидкість седиментації суспензій гідроксидів Pb(II) і Fe(III) (п. 3.5), які утворюють більш дрібні частинки, свідчить про вірогідність уповільнення процесу фільтрування, а саме, наявність дрібних частинок може визначати лімітуючу стадію фільтрування суміші гідроксидів досліджуваних металів-полютантів. Досліджено вплив ПГМГ на швидкість фільтрування суспензій Pb(OH)₂ і Fe(OH)₃, на швидкість

фільтрування суспензії $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а також на швидкість фільтрування сумішей $\text{Pb}(\text{OH})_2$ з $\text{Cd}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Приготування суспензій гідроксидів до фільтрування відповідно для кожної концентрації ПГМГ ($(0 \div 10,4)$ мг/дм³) проведено на установці Норвезького інституту природних ресурсів (NMB) «Jar-Test» згідно описаної вище методики (п.2.25).

Залежність об'єму фільтрату від часу фільтрування осаду гідроксиду $\text{Pb}(\text{II})$ за різних доз ПГМГ наведено на рисунку 3.19.

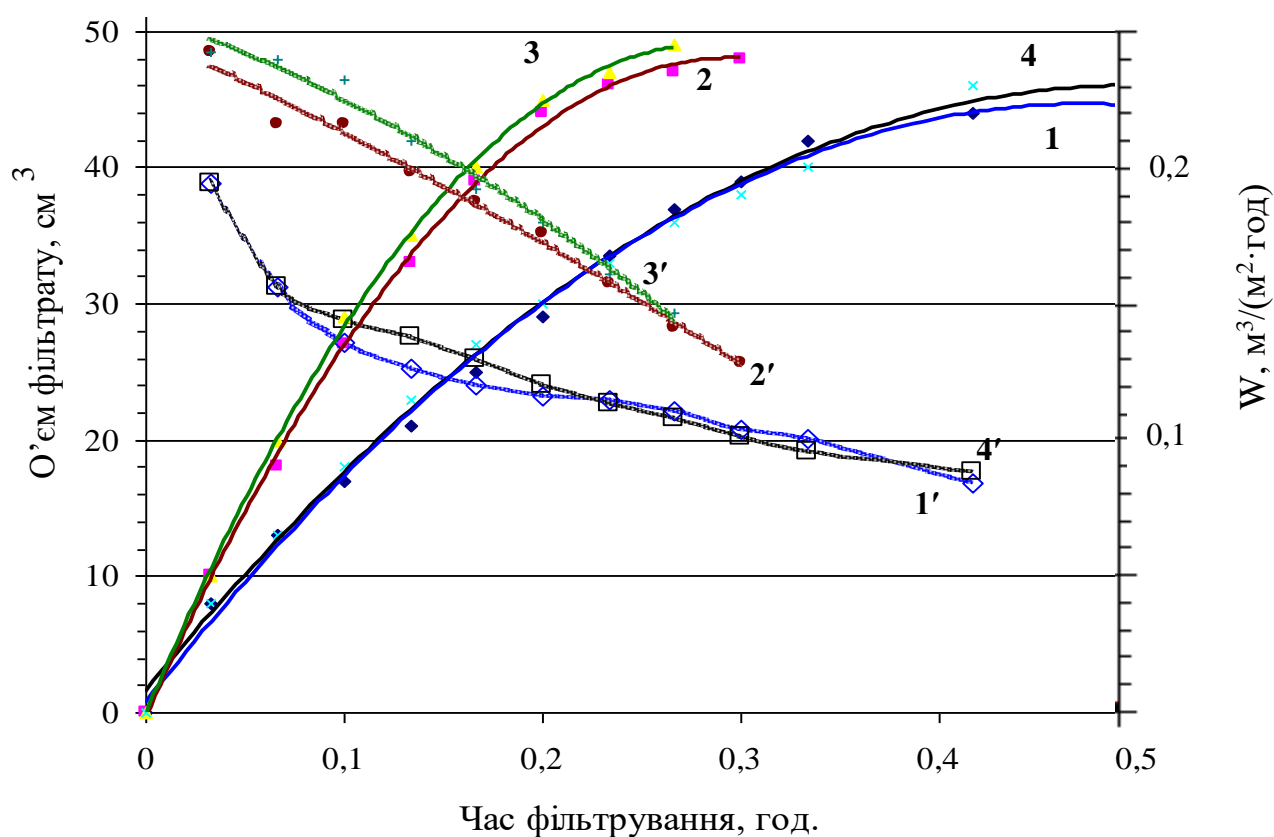


Рисунок 3.19 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осаду суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Концентрація ПГМГ, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 5,2; 3 – 7,8; 4 – 10; 4; 1, 2, 3, 4 – криві залежності об'єму фільтрату (см³) від часу (год); 1', 2', 3', 4' – криві залежності швидкості фільтрування (м³/(м²·год)) від часу (год).

Як видно з рисунку 3.19, процес фільтрування суспензії $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при відсутності ПГМГ відбувався протягом 28 хв (крива 1). Введення ж ПГМГ

призводить до збільшення показників часу фільтрування. Так, час фільтрування суспензії після введення дози ПГМГ – $5,2 \text{ мг/дм}^3$, зменшується до 19 хв (крива 2), введення $7,8 \text{ мг/дм}^3$ ПГМГ скорочує час фільтрування до 16 хв (крива 3). Швидкість фільтрування суспензії з додаванням оптимальної дози ПГМГ ($7,8 \text{ мг/дм}^3$) збільшується з $0,12$ до $0,2 \text{ (м}^3\text{/(м}^2\cdot\text{год))}$. Подальше збільшення кількості ПГМГ веде до погіршення досягнених результатів (крива 4). Можливий механізм цього явища проаналізовано при обговоренні кривих седиментації і, вірогідно, пов'язаний зі згортанням молекули ПГМГ в «клубок», зі зменшенням ефективної кількості гуанідинових груп, здатних до взаємодії з поверхневими молекулами Pb(OH)_2 , що призводить до ускладнення процесу утворення агрегатів частинок гідроксидів Pb(II) з ПГМГ [53,56].

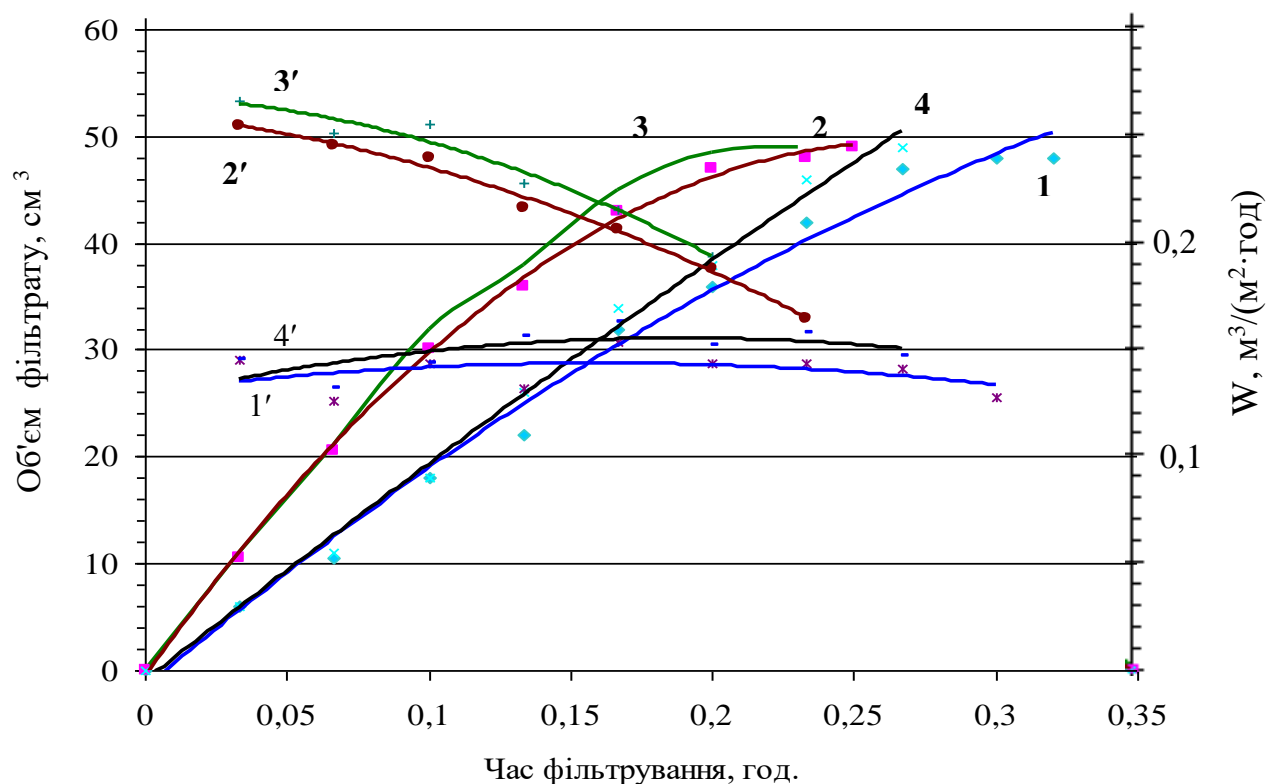


Рисунок 3.20 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осаду суспензії Fe(OH)_3 . Концентрація ПГМГ, мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 5,2; 3 – 7,8; 4 – 10,4; 1, 2, 3, 4 – криві залежності об'єму фільтрату (см^3) від часу (год); 1', 2', 3', 4' – криві залежності швидкості фільтрування ($\text{м}^3\text{/(м}^2\cdot\text{год))}$ від часу (год).

Як видно із рисунку 3.20, введення ПГМГ в суспензію $\text{Fe}(\text{OH})_3$ призводить до скорочення часу фільтрування (крива 3) скорочується до 14 хв і, таким чином, швидкість фільтрування суспензії з додаванням ПГМГ збільшується з 0,15 до 0,22 ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$).

Із кривих фільтрування зразків суспензій $\text{Cd}(\text{OH})_2$ можна зробити висновок, що при дозі ПГМГ $5,2 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 3.21, крива 2) тривалість процесу фільтрування скорочується з 3,5 хв (крива 1) до 2,5 хв.

Причому, подальше збільшення кількості ПГМГ практично не прискорює процесу (крива 3).

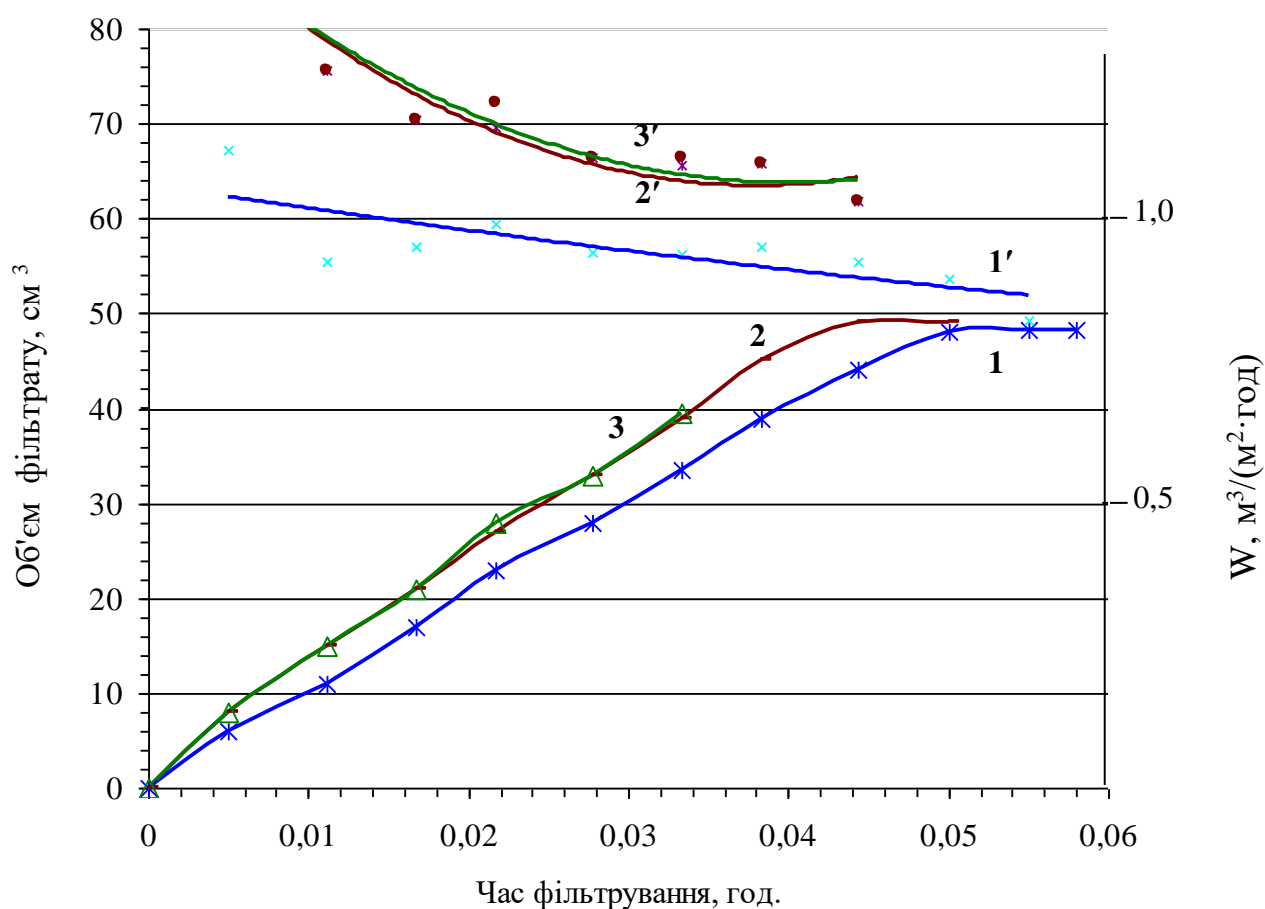


Рисунок 3.21 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осаду суспензії $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Концентрація ПГМГ, мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 5,2; 3 – 7,8; 1, 2, 3, 4 – криві залежності об'єму фільтрату (см^3) від часу (год); 1', 2', 3', 4' – криві залежності швидкості фільтрування ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) від часу (год).

З огляду на це, збільшувати кількість поліелектроліту недоцільно, а дозу ПГМГ для фільтрування суспензії з іонами Cd(II) обрано 5,2 мг/дм³ (рис. 3.21). Покращення фільтрування зумовлене тим, що ПГМГ укрупнює частинки осаду, що підтверджено результатами седиментації.

Сумісна наявність в суспензії гідроксидів металів Pb(II) і Cd(II) та Fe(III) і Cd(II) у присутності ПГМГ показала, що найкращі результати фільтрування досягаються при дозі ПГМГ 5,2 мг/дм³ (рис. 3.22, 3.23, криві 3).

Ця кількість ПГМГ дозволяє скоротити тривалість фільтрування з 18 хв до 12 хв для Pb(II) і з 16 хв до 12 хв для Fe(III). Дози ПГМГ 2,6 та 7,8 (мг/дм³) практично ідентично впливають на фільтрування і зменшують час фільтрування до (13÷14) хв.

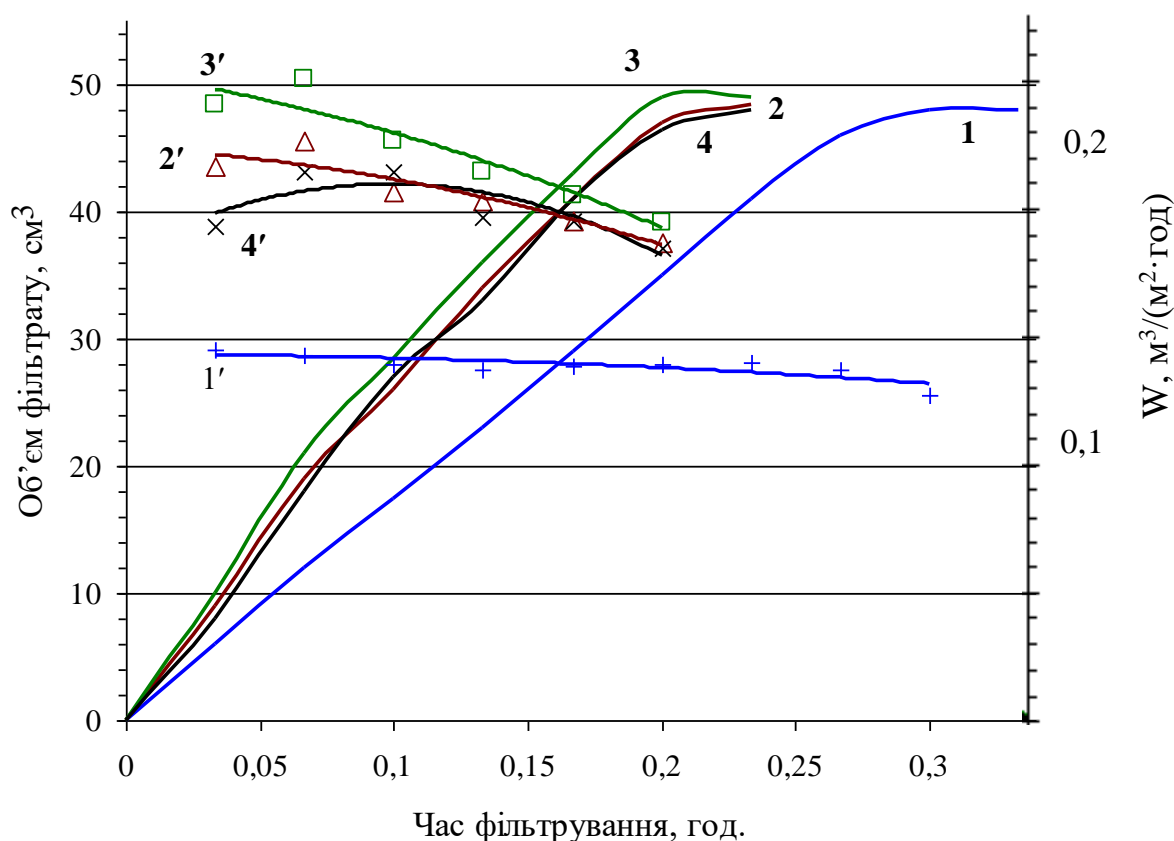


Рисунок 3.22 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осаду суспензії Pb(OH)₂ і Cd(OH)₂. Концентрація ПГМГ, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 2,6; 3 – 5,2; 4 – 7,8; 1, 2, 3, 4 – криві залежності об'єму фільтрату (см³) від часу (год); 1', 2', 3', 4' – криві залежності швидкості фільтрування (м³/(м²·год)) від часу (год).

Із кривих фільтрування суспензій гідроксидів металів видно, що час фільтрування у присутності ПГМГ, що містить $Pb(OH)_2$, становить 16 хв (рис.3.19), а фільтрування суспензії $Cd(OH)_2$ (рис. 3.21) триває всього 2,5 хв.

Така відмінність, як пояснювалося вище, залежить від різниці розмірів частинок, що утворюються при флокуляції з ПГМГ. Час фільтрування суспензії гідроксиду $Pb(II)$ значно скорочується у присутності в суспензії гідроксиду $Cd(II)$ і становить 12 хв.

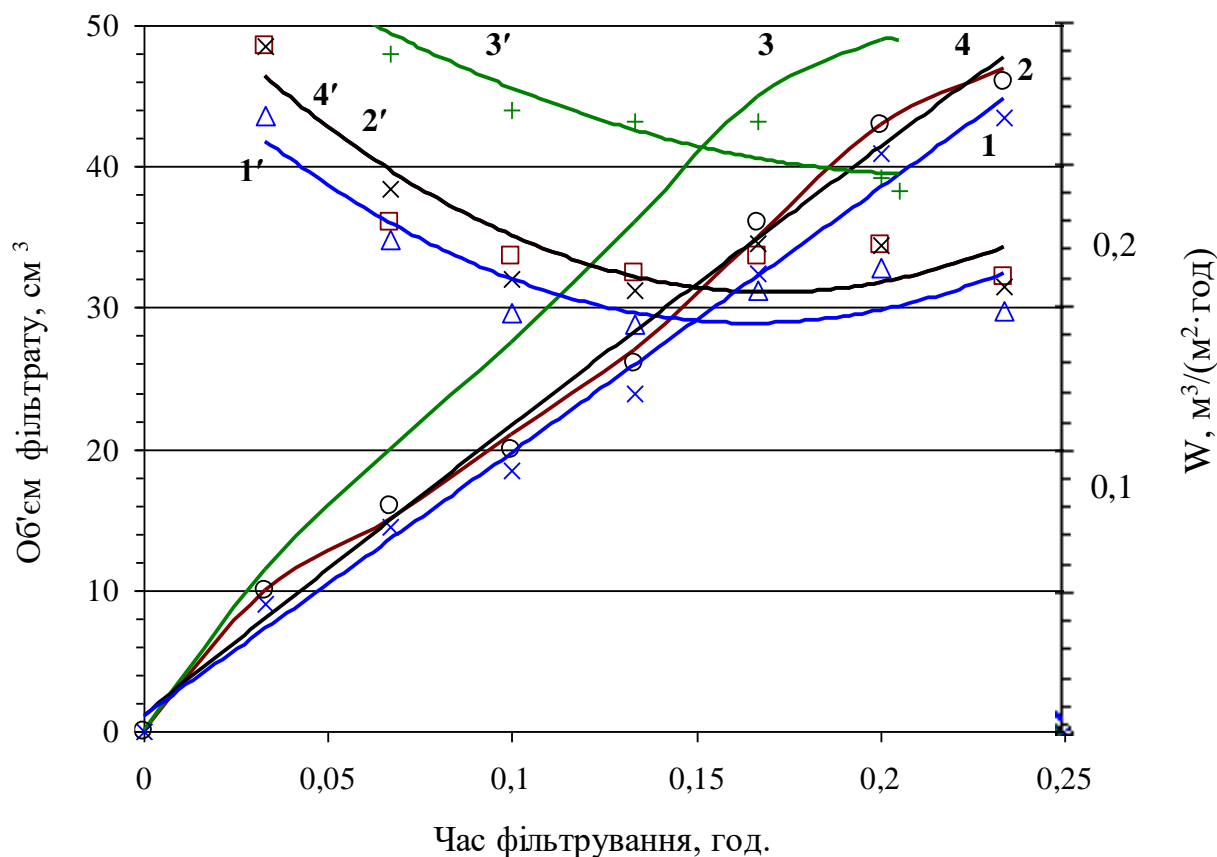


Рисунок 3.23 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осаду суспензії $Fe(OH)_3$ і $Cd(OH)_2$. Концентрація ПГМГ, mg/dm^3 : 1 – 0; 2 – 2,6; 3 – 5,2; 4 – 7,8; 1, 2, 3, 4 – криві залежності об'єму фільтрату (cm^3) від часу (год); 1', 2', 3', 4' – криві залежності швидкості фільтрування ($m^3/(m^2 \cdot год)$) від часу (год).

Таке збільшення швидкості фільтрування можна пояснити тим, що $Cd(OH)_2$ проявляє гетерокоагулюючі властивості по відношенню до $Pb(OH)_2$ при сумісній їх седиментації, що призводить до укрупнення частинок осаду і пришвидшує процес фільтрування суспензій гідроксидів металів-полютантів у

присутності ПГМГ. Таким чином, швидкість фільтрування суспензії $Pb(OH)_2$ і $Cd(OH)_2$ більшується з 0,14 до 0,21 ($m^3/(m^2 \cdot год)$), а для суспензії $Fe(OH)_3$ і $Cd(OH)_2$ з 0,16 до 0,23 ($m^3/(m^2 \cdot год)$).

В таблицях 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 наведено швидкості фільтрування суспензій гідроксид металів-поллютантів ($W_{\phi}(m^3/(m^2 \cdot год))$), які розраховані з використанням експериментальних даних про час фільтрування та об'єм фільтрату при варіюванні концентрації ПГМГ.

Таблиця 3.8 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії $Pb(OH)_2$

Об'єм фільтрату, V, m^3	Час фільтрув., $\tau, год.$	Швидкість фільтрув., $W_{\phi},$ $m^3/(m^2 \cdot год.)$	Об'єм фільтрату, V, m^3	Час фільтрув., $\tau, год.$	Швидкість фільтрув., $W_{\phi},$ $m^3/(m^2 \cdot год.)$
$Pb(OH)_2; C(ПГМГ) = 0 \text{ мг/дм}^3$			$Pb(OH)_2; C(ПГМГ) = 5,2 \text{ мг/дм}^3$		
8,00E-06	0,0330	0,1939	1,00E-05	0,0330	0,2424
1,30E-05	0,0667	0,1559	1,80E-05	0,0667	0,2158
1,70E-05	0,1000	0,1360	2,70E-05	0,1000	0,2160
2,10E-05	0,1333	0,1260	3,30E-05	0,1333	0,1980
2,50E-05	0,1667	0,1199	3,90E-05	0,1667	0,1871
2,90E-05	0,2000	0,1160	4,40E-05	0,2000	0,1760
3,35E-05	0,2333	0,1148	4,60E-05	0,2333	0,1577
3,70E-05	0,2667	0,1109	4,70E-05	0,2667	0,1400
3,90E-05	0,3000	0,1040	4,80E-05	0,3000	0,1280
4,20E-05	0,3330	0,1000			
4,40E-05	0,4167	0,0844			
$Pb(OH)_2; C(ПГМГ) = 7,8 \text{ мг/дм}^3$			$Pb(OH)_2; C(ПГМГ) = 10,4 \text{ мг/дм}^3$		
1,00E-05	0,0330	0,2424	8,00E-06	0,0330	0,1939
1,90E-05	0,0667	0,2398	1,30E-05	0,0667	0,1559
2,80E-05	0,1000	0,232	1,80E-05	0,1000	0,1440
3,40E-05	0,1333	0,2100	2,30E-05	0,1333	0,1380
4,00E-05	0,1667	0,1919	2,50E-05	0,1667	0,1295
4,20E-05	0,2000	0,1800	2,90E-05	0,2000	0,1200
4,70E-05	0,2333	0,1611	3,30E-05	0,2333	0,1131
4,90E-05	0,2667	0,1469	3,60E-05	0,2667	0,1079
			3,80E-05	0,3000	0,1013
			4,00E-05	0,3330	0,0960
			4,60E-05	0,4167	0,0883

Таблиця 3.9 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Об'єм фільтрату, $V, \text{м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$	Об'єм фільтрату, $V, \text{м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$
$\text{Cd}(\text{OH})_2; C(\text{ПГМГ}) = 0 \text{ мг/дм}^3$			$\text{Cd}(\text{OH})_2; C(\text{ПГМГ}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3;$ $7,8 \text{ мг/дм}^3$		
6,00E-06	0,0050	0,9600	8,00E-06	0,0050	1,2800
1,10E-05	0,0111	0,7927	1,50E-05	0,0111	1,0810
1,70E-05	0,0167	0,8143	2,10E-05	0,0167	1,0600
2,30E-05	0,0217	0,8479	2,70E-05	0,0217	0,9953
2,80E-05	0,2780	0,8057	3,30E-05	0,2780	0,9496
3,35E-05	0,0333	0,8048	3,90E-05	0,0333	0,9369
3,90E-05	0,0383	0,8146	4,50E-05	0,0383	0,9399
4,40E-05	0,0444	0,7927	4,90E-05	0,0444	0,8828
4,80E-05	0,0500	0,7680			
4,83E-05	0,0550	0,7025			

З таблиць (3.8, 3.10, 3.11, 3.12) видно, що осади гідроксидів $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ і співосаджених гідроксидів $\text{Pb}(\text{II})$ і $\text{Cd}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$ і $\text{Cd}(\text{II})$, які отримані у присутності ПГМГ ($C(\text{ПГМГ}) = 2,6 \div 7,8 \text{ мг/дм}^3$), мають швидкість фільтрування в $1,5 \div 2$ рази вище в порівнянні зі швидкістю фільтрування за відсутністю ПГМГ.

Це, підтверджує здатність ПГМГ до агрегації частинок осаду за рахунок утворення зв'язків гуанідинової групи ПГМГ з поверхневими гідролізованими іонами металів-полютантів. Останнє узгоджується з ІЧ-спектроскопічними дослідженнями.

Таблиця 3.10 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії $Pb(OH)_2 + Cd(OH)_2$

Об'єм фільтрату, V, m^3	Час фільтрув., $\tau, год.$	Швидкість фільтрув., $W_{\phi},$ $m^3/(m^2 год.)$	Об'єм фільтрату, V, m^3	Час фільтрув., $\tau, год.$	Швидкість фільтрув., $W_{\phi},$ $m^3/(m^2 год.)$
$Pb(OH)_2 + Cd(OH)_2;$ $C(ПГМГ) = 0 \text{ мг/дм}^3;$			$Pb(OH)_2 + Cd(OH)_2;$ $C(ПГМГ) = 2,6 \text{ мг/дм}^3; 7,8 \text{ мг/дм}^3;$		
6,00E-06	0,0330	0,1454	9,00E-06	0,0330	0,2181
1,20E-05	0,0667	0,1439	2,00E-05	0,0667	0,2398
1,75E-05	0,1000	0,1400	2,80E-05	0,1000	0,2240
2,30E-05	0,1333	0,1380	3,50E-05	0,1333	0,2100
2,90E-05	0,1667	0,1391	4,30E-05	0,1667	0,2063
3,50E-05	0,2000	0,1400	4,80E-05	0,2000	0,1960
4,10E-05	0,2333	0,1405	4,85E-05	0,2333	0,1663
4,60E-05	0,2667	0,1379			
4,80E-05	0,3000	0,1280			
$Pb(OH)_2 + Cd(OH)_2;$ $C(ПГМГ) = 5,2 \text{ мг/дм}^3;$					
9,00E-06	0,0330	0,2181			
1,90E-05	0,0667	0,2278			
2,75E-05	0,1000	0,2160			
3,45E-05	0,1333	0,2040			
4,20E-05	0,1667	0,1967			
4,90E-05	0,2000	0,1940			

З іншого боку, аналіз даних вищенаведених таблиць показує, що введення ПГМГ при отриманні суспензій, сприяє збільшенню об'єму фільтрату, що свідчить про зменшення зволоженості осаду з 92% до 78% у випадку гідроксиду $Pb(II)$ і з 85% до 78,2% для $Fe(III)$ завдяки зменшенню об'єму захопленої води флокулами, які мають здатність більш щільно «упаковуватися» у присутності ПГМГ при утворенні осаду.

Таблиця 3.11 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Об'єм фільтрату, $V, \text{м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$	Об'єм фільтрату, $V, \text{м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$
$\text{Fe}(\text{OH})_3; C(\text{ПГМГ}) = 0 \text{ мг/дм}^3$			$\text{Fe}(\text{OH})_3; C(\text{ПГМГ}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3$		
6,00E-06	0,0330	0,1454	1,05E-05	0,0330	0,2545
1,05E-05	0,0667	0,1259	2,05E-05	0,0667	0,2458
1,80E-05	0,1000	0,1440	3,00E-05	0,1000	0,2400
2,20E-05	0,1333	0,1320	3,60E-05	0,1333	0,2160
3,20E-05	0,1667	0,1535	4,3E-05	0,1667	0,2063
3,60E-05	0,2000	0,1440	4,70E-05	0,2000	0,1880
4,2E-05	0,2333	0,1440	4,80E-05	0,2333	0,1645
4,70E-05	0,2667	0,1409			
4,80E-05	0,3000	0,1280			
$\text{Fe}(\text{OH})_3; C(\text{ПГМГ}) = 7,8 \text{ мг/дм}^3$			$\text{Fe}(\text{OH})_3; C(\text{ПГМГ}) = 10,4 \text{ мг/дм}^3$		
1,10E-05	0,0330	0,2666	6,00E-06	0,0330	0,1454
2,10E-05	0,0667	0,2518	1,10E-05	0,0667	0,1319
3,2E-05	0,1000	0,2560	1,80E-05	0,1000	0,1440
3,8E-05	0,1333	0,2280	2,60E-05	0,1333	0,1560
4,50E-05	0,1667	0,2150	3,40E-05	0,1667	0,1631
4,85E-05	0,2000	0,1960	3,80E-05	0,2000	0,1520
			4,60E-05	0,2333	0,1577
			4,90E-05	0,2667	0,1469

Об'єм фільтрату, який був отриманий у процесі фільтрування осадів, який містить $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (табл. 3.9), при зростанні концентрації ПГМГ збільшувався незначною мірою, вірогідно, за рахунок того, що крупні пластівці гідроксиду $\text{Cd}(\text{OH})_2$ несуттєво агрегують у присутності ПГМГ.

Таблиця 3.12 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cd}(\text{OH})_2$

Об'єм фільтрату, $V, \text{м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$	Об'єм фільтрату, $V, \text{м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cd}(\text{OH})_2;$ $C(\text{ПГМГ}) = 0 \text{ мг/дм}^3;$			$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cd}(\text{OH})_2;$ $C(\text{ПГМГ}) = 2,6 \text{ мг/дм}^3; 7,8 \text{ мг/дм}^3;$		
9,00E-06	0,0330	0,2181	10,00E-06	0,0330	0,2424
1,45E-05	0,0667	0,1739	1,60E-05	0,0667	0,1919
1,85E-05	0,1000	0,1480	2,00E-05	0,1000	0,1600
2,40E-05	0,1333	0,1440	2,70E-05	0,1333	0,1620
3,25E-05	0,1667	0,1559	3,60E-05	0,1667	0,1727
4,10E-05	0,2000	0,1640	4,30E-05	0,2000	0,1720
4,35E-05	0,2333	0,1491	4,70E-05	0,2333	0,1611
4,45E-05	0,2667	0,1334			
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cd}(\text{OH})_2;$ $C(\text{ПГМГ}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3;$					
1,15E-06	0,0330	0,2787			
2,00E-05	0,0667	0,2398			
2,75E-05	0,1000	0,2200			
3,60E-05	0,1333	0,2160			
4,50E-05	0,1667	0,2159			
4,90E-05	0,2000	0,1920			

Таким чином, враховуючи результати проведених досліджень можна стверджувати, що при реагентному осадженні іонів важких металів з подальшим додаванням ПГМГ як флокулянту та комплексоутворювача, відбувається взаємодія ПГМГ з поверхневими гідролізованими іонами $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$.

Виявлено прямий вплив ПГМГ на швидкість седиментації та розміри частинок гідроксидів, що вказує на його високу флокулюючу здатність по відношенню до суспензій, що згодом позначається і на вологоємності осадів. Зменшення вологоємності осадів, в свою чергу, сприяє збільшенню швидкості

процесу фільтрування і робить економічно доцільним використання ПМГ як флокулянта для удосконалення технології очищення промивних розчинів процесу кислотного вилуговування важких металів-полютантів, що утворюються при регенерації SiC з шламових відходів процесу різання монокристалічного кремнію.

РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РЕГЕНЕРАЦІЇ SiC ЗІ ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ ТА ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ РОЗЧИНІВ КИСЛОТНОЇ ВІДМИВКИ

4.1 Вплив ПГМГ на фільтрування суспензій гідроксидів металів процесу очищення промивних розчинів регенерації SiC-шламу

Аналіз даних фільтрування суспензій гідроксидів металів-полютантів, одержаних при очищенні промивних розчинів регенерації SiC показує, що введення ПГМГ в суспензії сприяє збільшенню об'єму фільтрату, що свідчить про зменшення вологості відфільтрованого осаду з 92% до 85% для Pb(II) і з 85% до 78% для Fe(III) (рис. 3.19, 3.20) завдяки зменшенню маси захопленої води флокулами, які мають здатність більш щільно «упаковуватися» у присутності ПГМГ. Збільшення швидкості фільтрування, скоріш за все, можна пояснити послабленням зв'язків оклюдованої води з осадом в тому числі і за рахунок наявності у ПГМГ гідрофобних метиленових груп.

З огляду на те, що вміст феруму в промивних розчинах процесу регенерації SiC сягає 9,6% і тому Fe(III) є основним забруднювачем, досліджено вплив ПГМГ на вологості осаду Fe(OH)₃ після вакуум-фільтрування методом термогравіметрії (рис. 4.1).

Виявлено, що у зразку відфільтрованого осаду, який містив ПГМГ, втрата маси осаду за рахунок випаровування вологи із зразка відбувалося за нижчою температурою, а саме при 98°C на відміну від 100 °C для зразка без ПГМГ. При цьому масова частка вологи, що видалена зі зразка складала 89% від маси зразку. В той же час масова частка видаленої вологи у зразку, який містив ПГМГ відповідала значенню 84%. Тобто зразок у відсутності ПГМГ після фільтрування є більш зволженим.

Таким чином, враховуючи результати термогравіметричних досліджень можна стверджувати, що при реагентному осадженні іонів важких металів-полютантів з подальшим додаванням ПГМГ як флокулянта та комплексоутворювача, відбувається взаємодія ПГМГ з поверхневими

гідрооксидами Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) суспензії, що значно прискорює процес фільтрування та зменшує вологостійкість отриманого осаду.

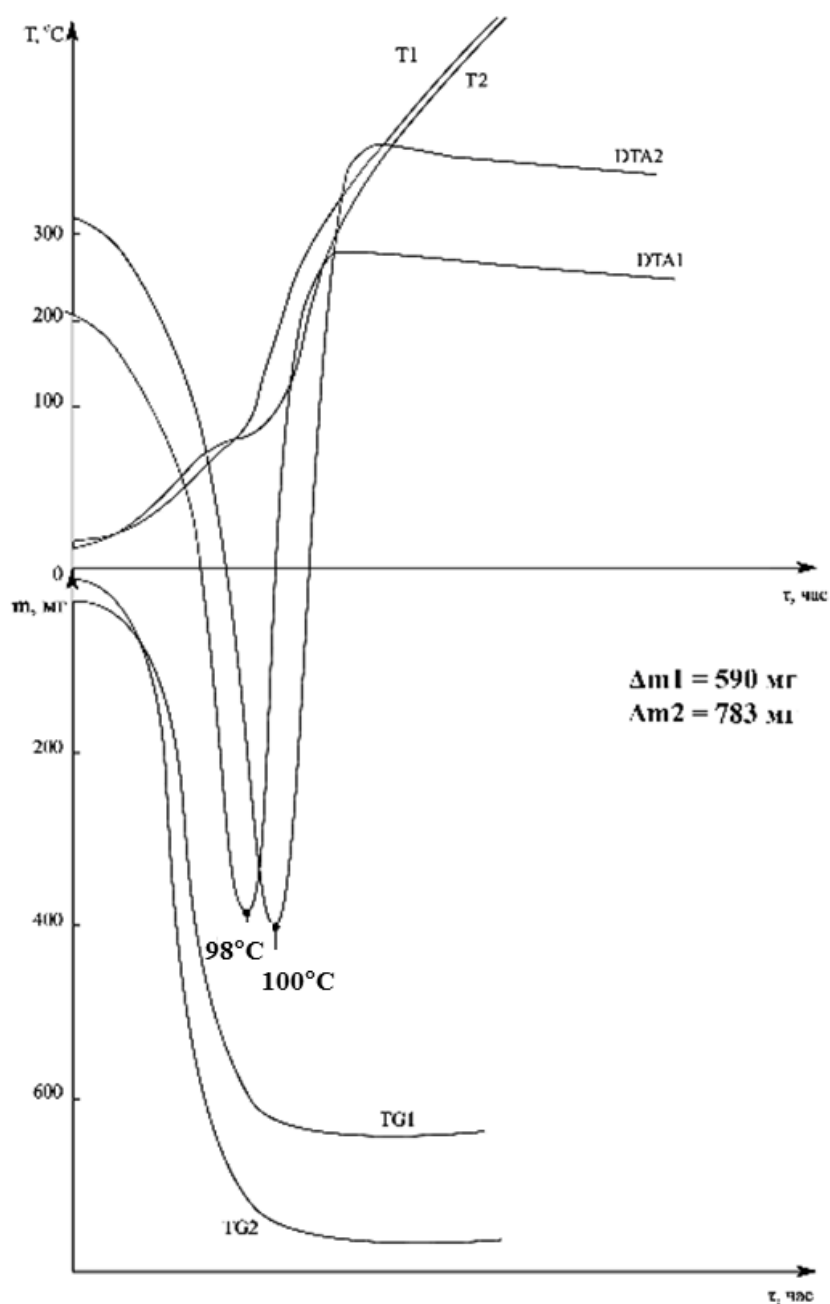


Рисунок 4.1 – Термогравіметричне дослідження осаду гідроксиду Fe(III) у присутності ПГМГ (криві 1) та без ПГМГ (криві 2).

Термогравіметричні дослідження гідроксиду Fe(III) у присутності ПГМГ добре корелюються з електронномікроскопічними дослідженнями структури агрегатів гідроксидів металів-полутантів, отриманих при седиментації і фільтруванні їх з промивних розчинів кислотної відмивки процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шлаків.

Дослідження на електронному мікроскопі зразків відфільтрованої суміші гідроксидів металів без ПГМГ (рис. 4.3) та у його присутності (рис.4.2) дає змогу спостерігати суттєве збільшення розмірів агрегатів гідроксидів металів-полютантів з ПГМГ на відміну від дрібнодисперсних частинок гідроксидів металів у відсутності поліелектроліту (рис. 4.3). Це може пояснити меншу вологоємність осадів у присутності ПГМГ за рахунок меншого об'єму захопленої води крупними агрегатами типу Me-ПГМГ на відміну від дрібнодисперсних частинок гідроксидів металів-полютантів без ПГМГ. Зроблені висновки також підтверджують флокулюючі властивості ПГМГ.

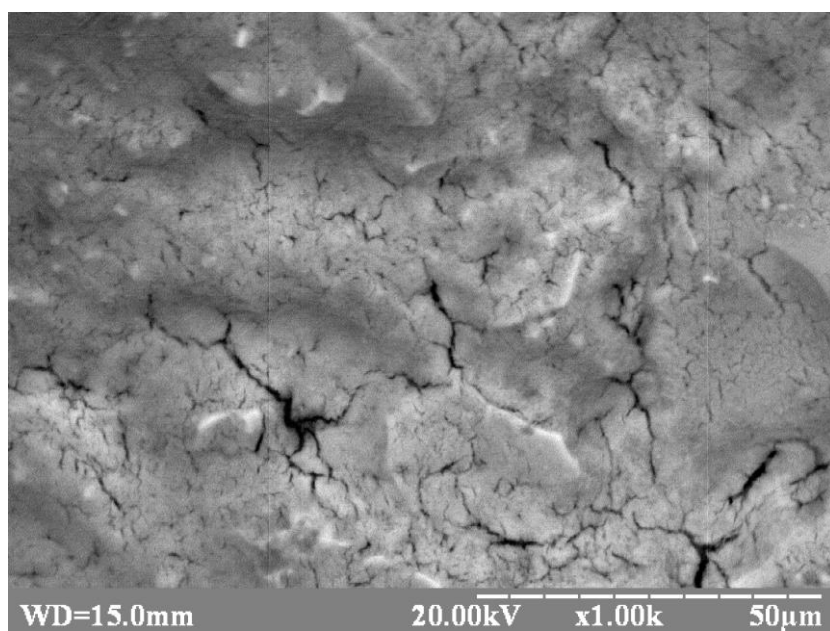


Рисунок 4.2 – Структура агрегатів гідроксидів металів-полютантів, отриманих при седиментації їх з промивних розчинів кислотної відмивки процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів у присутності ПГМГ.

Промивні розчини, що утворюються після вилучення важких металів зі шламу за допомогою хлоридної кислоти, перед скиданням у каналізацію потребують очищення та нейтралізації. Для нейтралізації і переводу іонів металів у гідроксиди використовувалося вапняне молоко ($C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1 \text{ моль/дм}^3$).

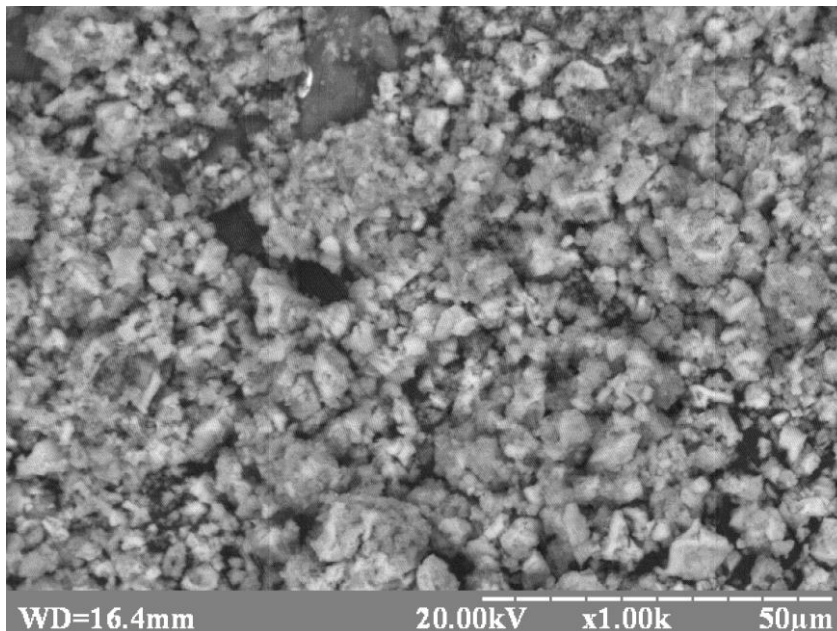


Рисунок 4.3 – Структура агрегатів гідроксидів металів-поллютантів, отриманих при седиментації їх з промивних розчинів кислотної відмивки процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів у відсутності ПГМГ.

Вищенаведені дослідження [71,72] довели, що для ефективного зв'язування вищезгаданих поллютантів і подальшого їх видалення з промивних розчинів доцільно використовувати флокулюючі та комплексоутворюючі властивості ПГМГ за присутністю у розчині гідролізованої форми іонів металів.

Для з'ясування раціональних умов очищення промивних розчинів після кислотної відмивки процесу регенерації SiC зі шламу визначено концентрації ПГМГ, які необхідні для підвищення швидкості фільтрування суспензій, одержаних після очищення промивних розчинів. Масова частка металів-поллютантів в промивному розчині після кислотної відмивки кремнійвмісного шламу складала, мас. %: $C(\text{Fe(III)}) = 5,4$; $C(\text{Zn(II)}) = 0,156$; $C(\text{Cu(II)}) = 0,127$; $C(\text{Cd(II)}) = 0,022$; $C(\text{Pb(II)}) = 0,017$. Концентрація ПГМГ варіювалася у межах $(0 \div 21) \text{ мг/дм}^3$.

На рисунку 4.4 наведено швидкості фільтрування $W_f(\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год}))$, які розраховані з використанням експериментальних даних про час фільтрування та об'єм фільтрату при варіюванні концентрації ПГМГ.

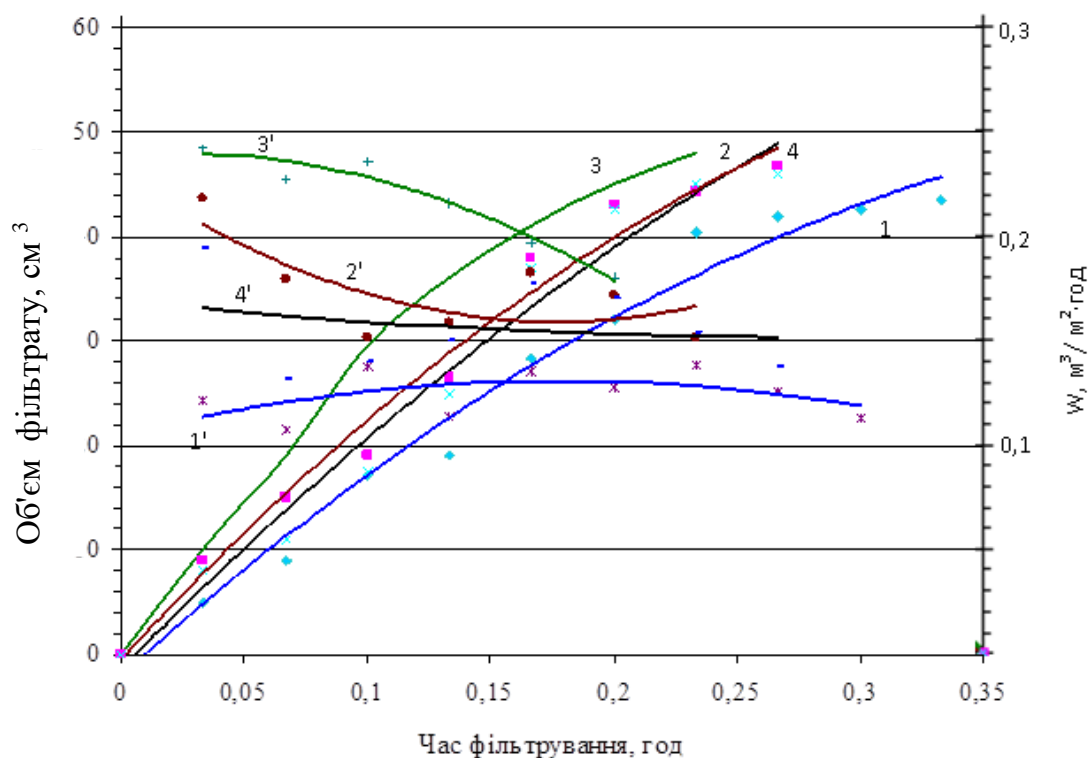


Рисунок 4.4. – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії суміші гідроксидів металів (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)), утвореної при реагентно-флокуляційному очищенні реальних промивних розчинів. Концентрація ПГМГ, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 5,2; 3 – 9,8; 4 – 21; 1, 2, 3, 4 – криві залежності об'єму фільтрату (см³) від часу (год); 1', 2', 3', 4' – криві залежності швидкості фільтрування (м³/(м²·год)) від часу (год).

Показано, що раціональною концентрацією ПГМГ, при якій час фільтрування скорочується з 24 хв до 16 хв відповідає 9,8 мг/дм³ (рис. 4.4), ступінь видалення іонів металів при цьому сягає 99,9 %. При збільшенні дози поліелектроліту до 21 мг/дм³ час седиментації частинок суспензії зростає до 18 хв, у водному середовищі з'являються дрібні завислі часточки, що пояснюється згортанням молекули ПГМГ у розчині в «клубок». Процес згортання поліелектроліту, як відомо [53], перешкоджає агрегації частинок гідроксидів.

Швидкості фільтрування W_{ϕ} (м³/(м²·год)), які розраховані з використанням експериментальних даних про час фільтрування та об'єм фільтрату при варіюванні концентрації ПГМГ наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування суспензії змішаних гідроксидів металів (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) процесу очищення промивних розчинів регенерації SiC

Об'єм фільтрату, $V, \text{ м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{ год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$	Об'єм фільтрату, $V, \text{ м}^3$	Час фільтрув., $\tau, \text{ год.}$	Швидкість фільтрув., $W_{\text{ф}},$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ год.})$
$C(\text{ПГМГ}) = 0 \text{ мг/дм}^3$;			$C(\text{ПГМГ}) = 5,2 \text{ мг/дм}^3$;		
5,00E-06	0,0330	0,1212	9,00E-06	0,0330	0,2181
9,00E-05	0,0667	0,1079	15,00E-05	0,0667	0,1799
17,20E-05	0,1000	0,1370	19,00E-05	0,1000	0,1520
19,00E-05	0,1333	0,1140	26,50E-05	0,1333	0,1590
28,30E-05	0,1667	0,1358	38,00E-05	0,1667	0,1823
32,00E-05	0,2000	0,1280	43,00E-05	0,2000	0,1720
40,40E-05	0,2333	0,1385	44,30E-05	0,2333	0,1519
42,00E-05	0,2667	0,1259	46,70E-05	0,2667	0,1400
42,50E-05	0,3000	0,1133	47,00E-05	0,300	0,1523
43,50E-05	0,3330	0,1045	$C(\text{ПГМГ}) = 21 \text{ мг/дм}^3$;		
44,00E-05	0,4167	0,0844	8,00E-06	0,0330	0,1939
			11,00E-05	0,0667	0,1319
$C(\text{ПГМГ}) = 9,8 \text{ мг/дм}^3$;			17,50E-05	0,2000	0,1400
10,00E-06	0,0330	0,2424	25,00E-05	0,1333	0,1500
19,00E-05	0,0667	0,2278	37,00E-05	0,1667	0,1775
29,50E-05	0,1000	0,2360	42,60E-05	0,2000	0,1704
36,00E-05	0,1333	0,2160	45,30E-05	0,2333	0,1543
41,00E-05	0,1667	0,1967	46,00E-05	0,2667	0,1379
45,00E-05	0,2000	0,1800	46,50E-05	0,3000	0,1240
48,00E-05	0,2333	0,1645			
48,500E-05	0,2667	0,1454			

З рисунку 4.4 і таблиці 4.1 видно, що в присутності ПГМГ збільшується швидкість фільтрування. При концентрації $9,8 \text{ мг/дм}^3$ швидкість фільтрування осадів складає $0,2 \text{ (м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год)}$, що в 1,7 рази більше, ніж швидкість фільтрування без додавання ПГМГ. Подальше зростання кількості поліелектроліту веде до зменшення швидкості фільтрування.

4.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей кремнійвмісного шламу та процесу вилуговування з нього іонів важких металів-полютантів

Як зазначено вище, одним з факторів, який викликає труднощі швидкої утилізації шламів або їх переробки (п. 1.4) є присутність в них важких металів, які роблять неможливим подальшу переробку шламів у кремнієвому виробництві та є токсичними для флори та фауни. Тому вилученню іонів важких металів як із твердих відходів та і зі стічних вод приділяється багато уваги. Серед методів, які пропонуються, виділяється метод реагентного вилуговування (наприклад кислотами), який базується на переводі іонів важких металів в розчинний стан з подальшим видаленням їх в процесі водоочищення.

Кислотна відмивка іонів металів-полютантів проводилась хлоридною кислотою ($C(HCl) = 16,5\%$) [89] у двох температурних режимах, а саме при $t_1 = 20^\circ C$ і $t_2 = 65^\circ C$, що відображено на рисунку 4.5. Перед проведенням вилуговування зразки промивалися дистильованою водою і сушилися при $t = 200^\circ C$ з метою видалення залишків органічних компонентів. Очищення від рідкої органічної складової фази (ПЕГ) шламів на виробництві проводиться за існуючими методиками[4].

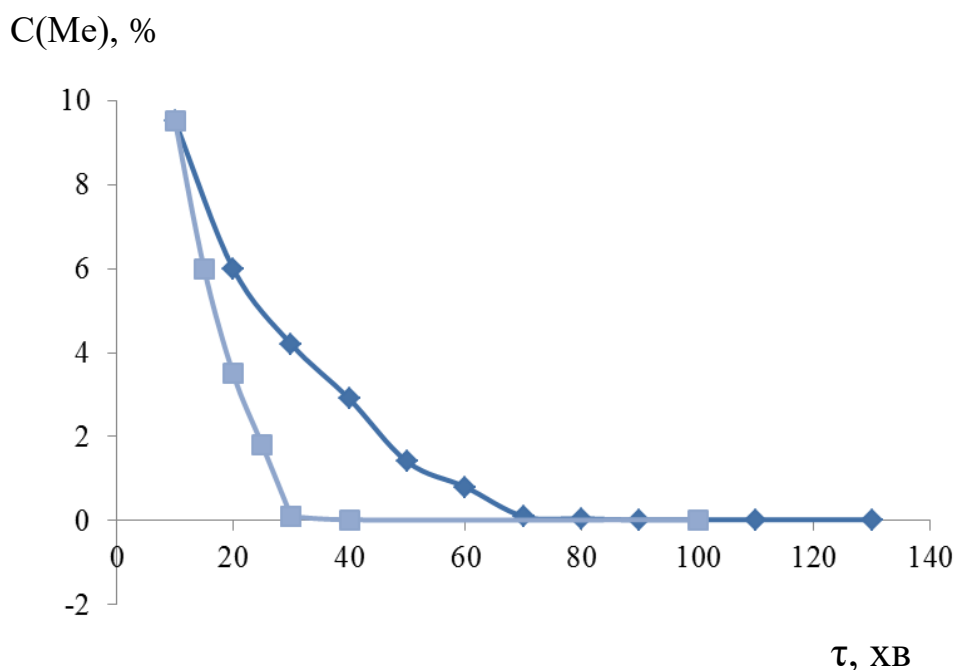


Рисунок 4.5 – Швидкість вилуговування іонів важких металів з кремнійвмісного шламу.

Крива 1 (рис. 4.5) відповідає температурі 20°C, крива 2 – 65°C. Виявлено, що максимальний ступінь вилучення іонів металів досягається при температурі 65°C через 0,5 години, а при температурі 20 °C – 1 год 10 хв.

Однак, враховуючи періодичність процесу, невисоку енерговитратність роботи мішалки (Додаток Б) при кислотній відмивці іонів металів зі шламу і технологічні складнощі при роботі з гарячими кислотами, процес доцільно проводити при $t_1 = 20^\circ\text{C}$.

Визначення фазового складу (SiC+Si) проведено з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV, вміст важких металів визначено методом РФА.

Таблиця 4.2 – Вміст компонентів кремнійвмісного шламу до і після кислотної відмивки

Компонент	SiC	Si	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
Вміст у вихідному зразку, мас. %	87,3	6,8	5,8 ÷ 9,6	0,22	0,27	0,029	0,038
Вміст у зразку після кислотної відмивки, мас. %	92,6	7,35	0,02	0,008	0,009	сліди	сліди

З даних таблиці 4.2 видно, що метод кислотної відмивки хлоридною кислотою іонів металів-поллютантів дозволяє вилучати зі SiC-шламу всі домішки. Дослідження фазового складу шламу після кислотної відмивки показало вміст SiC – 92,6%. Аналіз вищенаведених даних доводить, що метод кислотної відмивки хлоридною кислотою надає можливість отримати регенований кремнійвмісний шлам, що відповідає вимогам нормативів, щодо подальшого його застосування у металургійному виробництві, для одержання керамічних виробів та в якості абразивного матеріалу.

Регенований SiC-шлам після вилуговування просували при температурі 100°C протягом 1 години і досліджували дисперсність частинок карбіду кремнію. Розмір та розподілення частинок за гранулометричним складом проводилось за допомогою лазерного дифракційного аналізатору Malvern Mastersizer 2000 (п. 2.2.11). Дані наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4. 3 – Розмір регенерованих частинок SiC в шламі

Розмір частинок, мкм	0,2÷0,9	1÷5	6÷10	11÷20	21÷60	61÷120
Мас. %	7,2	17	26,8	27,7	18	3,3

З таблиці 4.2 видно, що біля 89,5 % шламу складають частинки шламу розміром від 1 мкм до 60 мкм, що згідно вимог до хімічного та гранулометричного складу карбиду кремнію (табл. 1.2) також надає змогу використовувати регенерований карбід кремнію у металургійному виробництві.

Проведені дослідження використані для розробки принципової технологічної схеми (рис.4.6) процесу кислотного вилуговування важких металів зі кремнійвмісного шламу та очищення отриманих промивних розчинів.

З наведеної схеми видно, що після розведення, хлоридна кислота дозується в реактор-змішувач 2, де вона вступає у взаємодію з раніш поданим кремнійвмісним шламом після відмивання з нього ПЕГ. Процес ведеться при повільному перемішуванні – 40 об/хв. Далі тверда фаза, яка складається зі карбиду кремнію, промивається у нутч-фільтрі 5 водою і відводиться для подальшої переробки. Промивні розчини, спрямовуються у реактор-флокулятор 9, де відбувається реагентно-флокуляційне очищення від іонів Fe(III), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) з використанням «вапняного молока» та ПГМГ.

Після реактора-флокулятора 9 суспензія седиментованих гідроксидів металів та розчин CaCl_2 спрямовується на нутч-фільтр 10, де осад відокремлюється від розчину CaCl_2 і може бути використано для синтезу пігментів шпінельного типу. Розчин 10,7% CaCl_2 потрапляє на випарювання у випарник 13 з метою концентрування і може використовуватись як реагент проти обмерзання.

Водяна пара, що утворюється при концентруванні CaCl_2 повертається в теплообмінник 14 для утилізації теплоти з метою використання її для підігріву промивного розчину, який поступає у випарник-концентратор 13, що говорить про енергоефективність схеми. Конденсат може бути використано для побутових потреб.

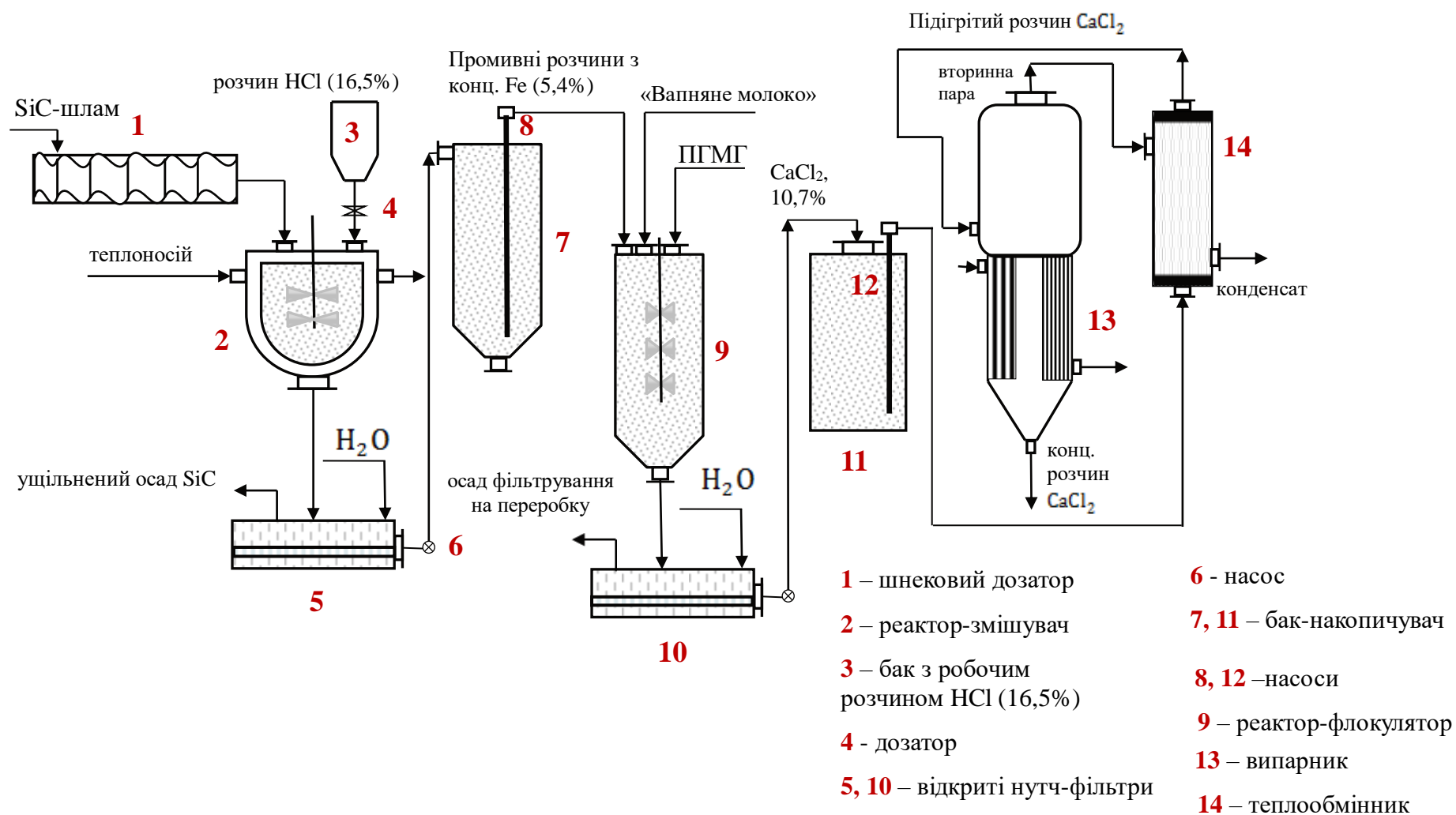


Рисунок 4.6 – Технологічна схема процесу кислотної відмивки важких металів зі SiC-шламу та реагентно-флокуляційного очищення промивних розчинів.

ВИСНОВКИ

1. Визначено склад кремнійвмісних шламів, досліджено процес кислотного вилуговування з них іонів важких металів у різних температурних режимах і визначено раціональні умови режиму вилуговування іонів важких металів до досягнення зазначеного нормативами вмісту в них SiC.

2. З використанням полярографічного методу досліджено утворення важкорозчинних гідроксосолей типу $[\text{MeOH-ПГМГ}]\text{Cl}$ для Pb(II) і Cd(II) та комплексних сполук типу $[\text{MeOH-ПГМГ}]^+$ для Zn(II) і Cu(II), що обумовлює флокулюючу дію ПГМГ в процесі седиментації гідроксидів металів-полютантів.

3. Методом спектрофотометрії встановлено взаємодія іонів Fe(III) у присутності ПГМГ з утворенням малорозчинних забарвлених сполук.

4. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність в системах типу Me-ПГМГ зв'язків, що відповідають важкорозчинним гідроксосолям типу $[\text{MeOH-ПГМГ}]\text{Cl}$ для Pb(II), Cd(II) і для Fe(III), Zn(II) і Cu(II) – малорозчинним комплексним сполукам типу $[\text{MeOH-ПГМГ}]^+$.

5. За визначенням рН середовища Me-ПГМГ доведено взаємодію іонів металів (Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II)) з ПГМГ шляхом заміщення іону гідрогену (H^+) протонованої гуанідинової групи ПГМГ з утворенням гідроксосолей та комплексів.

6. Виявлено, що введення ПГМГ в концентраціях $(5,2 \div 9,8)$ мг/дм³ в суспензію гідроксидів досліджуваних металів збільшує розмір агрегатів гідроксидів металів в $(1,5 \div 2,5)$ рази і швидкість їх седиментації в $(1,5 \div 2)$ рази.

7. Досліджено процес фільтрування гідроксидів металів з використанням ПГМГ як флокулянту і виявлено, що швидкість фільтрування у встановленому в процесі седиментації концентраційному раціональному інтервалі ПГМГ $((5,2 \div 9,8)$ мг/дм³) збільшується в 2 рази. Швидкість фільтрування суспензії

гідроксидів металів-полютантів, що утворюються при очищенні промивного розчину вилуговування процесу регенерації SiC збільшується в 2 рази від $0,1358 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ до $0,2424 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ у присутності ПГМГ.

8. Встановлено збільшення об'ємів фільтрату, отриманих при фільтруванні осадів гідроксидів металів у присутності ПГМГ, що свідчить про зменшення вологоємності відфільтрованих осадів гідроксидів металів на $(7 \div 14)\%$. Цей факт підтверджено термогравіметричними вимірюваннями вологоємності осадженого осаду гідроксиду Fe(III).

9. Виявлений вплив ПГМГ на швидкість осадження та розміри агрегатів гідроксидів свідчить про його високу флокулюючу здатність по відношенню до частинок суспензій гідроксидів металів-полютантів, зменшення вологоємності та збільшення швидкості фільтрування осадів гідроксидів, що вказує на економічну доцільність використання ПГМГ для удосконалення технологій очищення промивних розчинів процесу різання монокристалічного кремнію.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Галевский Г.В. Использование техногенных металлургических отходов в технологии карбида кремния [Текст] / Галевский Г.В., Протопопов Е.В., Темлянец М.В. // Весник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – №4(104). – С. 103–110.
2. ТУ 3989-026-00220931-01. Карбид кремния для металлургического производства [Текст]. – Введ. 2002–01–01. – Москва, 2002. – 1с.
3. ГОСТ 3647– 80. Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля [Текст]. – Введ. 1982–01–01. – Москва, 1982. С. 1–9.
4. Касмамытов Н.К. Морфология и технологические свойства шламовых отходов кремния [Текст] / Касмамытов Н.К. // Весник КРСУ. – 2009. – т. 9. №11. – С. 157–161.
5. Міронова Н.Г., Біогеохімія: Методичні вказівки до виконання курсової роботи для студентів спеціальності «Екологія та охорона навколишнього середовища» [Текст] / Міронова Н.Г., Тульська О.Л. // метод. вказів. Хмельницький ТУП, 2003. – 27 с.
6. Наказ міністерства надзвичайних ситуацій України № 627 від 23.03.2012 «Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин».
7. Наказ Міністерства охорони України № 400 від 12.05.2010 Про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до питної води, призначеної для споживання людиною».
8. «Про затвердження Правил приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» (Затверджено Розпорядження виконавчого органу київської міської державної адміністрації 12.10.2011 №1879).
9. Холопов Ю.А. Тяжелые металлы как фактор экологической опасности: [Текст] / Холопов Ю.А. // Метод. указ. к самост. работе по экологии для студ. III курса дневной формы обуч. – Самара СамГАПС, – 2003. – 16 с.

10. Макаров В.П., Возможности утилизации шламовых отходов кремния методом порошковой металлургии [Текст] / В.П. Макаров, Н.К. Касмамытов // Вестник КРСУ. – 2009. – т.9. №11. – С. 161–164.
11. Дерев'янюк І.В., Оцінка техногенного родовища електротермічного виробництва карбіду кремнію з метою вилучення металургійного SiC і графіту [Текст] / Дерев'янюк І.В., Жаданос О.В. // Перший науково-практичний семінар «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». – 2014. – С. 150–153.
12. Переработка шлаков производства ферросилиция // офіційна сторінка METALLURGY.ZP.UA. Дата оновлення: 07.09.2015. URL: <https://metallurgy.zp.ua/pererabotka-shlakov-proizvodstva-ferrosilitsiya/> (дата звернення 09.10.2017).
13. Технологические процессы полупроводникового производства процессоров // персональна сторінка RussOver / Дата оновлення: 07.09.2009. URL: https://people.overclockers.ru/RussOver/13984/Tehnologicheskie_processy_poluprovodnikovogo_proizvodstva_processorov/ (дата звернення 09.10.2017).
14. Касмамытов Н.К., Макаров В.П. Наноструктурированные керамокомпозиционные материалы на основе нитрида кремния [Текст] / Н.К. Касмамытов, В.П. Макаров // Сб. тр. Всеросс. научн. конф. «НАНО-2009». 24 – 30 апреля. – Екатеринбург, 2009. – С. 246–247.
15. Касмамытов Н.К., Макаров В.П. Технология получения наноструктурных керамокомпозиционных материалов [Текст] / Н.К. Касмамытов, В.П. Макаров // Перспективы развития научно-инновационной деятельности: Сб. тр. междунар. конф. 4 – 5 ноября 2008 – 14 с.
16. Патент РФ В82В3. Спосіб очищення нанопорошка карбіду кремнію
17. Пат. РФ Способ переработки марганецсодержащих отвальных шлаков: С22В7/04 (2006.01), С22С33/04 (2006.01) // Серегин Александр Николаевич, Ермолов Виктор Михайлович, Серегина Наталья Викторовна, Москвина Татьяна Павловна; заявка 2008120885/02, 28.05.2008, опубл. 25.05.2008.

18. Майстренко А.Л., Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния [Текст] / Майстренко А.Л., Кулич В.Г., Ткач В.Н. // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 1. – С. 18 – 35.
19. Житнюк С.В., Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов [Текст] / Житнюк С.В., Евтеев А.А., Полатов Г.В., Макаров Н.А. // Успехи химии и химической технологии. – 2014. – № 8. – С. 110–112.
20. Ансеров Ю.Д. Машиностроение и охрана окружающей среды [Текст]: монография / Ю.Д. Ансеров, В.Д. Дурнев. – Ленинград, 1979. – 224 с.
21. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов [Текст]: монография / А. Аширов. – Ленинград, 1983. – 295 с.
22. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства [Текст]: монография / А.К.Запольский, В.В.Образцов. – Киев: Вища школа, 1989. – 199 с.
23. Борисов И.А. Методы очистки сточных вод [Текст]: монография / И.А. Борисов. – 2008. – 127 с. [Электронный ресурс] Дата оновлення: 07.08.2015. <https://refdb.ru/look/2606380-p2.html> (дата звернення 06.11.2016).
24. Baes C.F. messner R.E. The Hydrolisis of cations // A Willeyinterscience publication. London – Sidney – Toronto. – 1976. – 489 p.
25. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии [Текст]: монография / И.В. Пятницкий. – Киев: Вища школа, – 1978. – 272 с.
26. Vost K.I., Scar E.A. Facors affecting cooper solubility in electroplating waste // J. Water Pollution Control federation. – 1979. – 51 №7. – P.1886–1896.
27. Филипчук В.Л. Очистка промислових стічних вод від іонів важких металів [Текст] / В.Л. Филипчук // Труды Одесского политехнического университета. – 2002. – Вып. 1 (17). – С. 161–164.
28. Байченко А.А., Действие композиций высокомолекулярных флокулянтов при обезвоживании флотационного угольного концентрата [Текст] / А.А. Байченко, А.В. Кардашов // Весник Кузбасского государственного технического университета. – Вып. №3. – 2005. – С. 66–69.

29. Shulte S. Zur Abtrennung von Schwermetallen aus Wasser und Abwasser // Galvanotechnik. – 1972. – 63 №7. – S. 641–643.
30. Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты [Текст] / В.Ф. Куренков // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – №5. – С. 48–53.
31. Кульський Л.А. Теоретическіе основи і технологія кондиціонування води [Текст]: монографія / Л.А. Кульський. – Киев: Наук.думка, 1980. – 564 с.
32. Осипова Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры [Текст] / Е.А.Осипова // Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – №8. – С. 40–47.
33. Ульрих Е.В. Применение нанополимеров на углеобогащительных фабриках [Текст] / Е.В. Ульрих // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №3. – С. 90–91.
34. Коновалова Т.А. Применение флокулянтов для повышения экологической безопасности водно-шламовых схем углеобогащительных фабрик [Текст] / Т.А. Коновалова, Г.Б. Векслер, А.А. Лавриненко, Г.Ю. Гольберг // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – т. 3. № 1(19). – С. 5–10.
35. Олянская С.П. Применение флокулянта КО-3 в процессе преддефекации сока для повышения эффекта очистки [Текст] / С.П. Олянская, В.А. Цехмистренко, О.П. Ткаченко, И.А. Олейник // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1990. – т. 197. №4. – С. 38–40.
36. Гембицкий П.А., Химия этиленimina [Текст]: монографія / П.А.Гембицкий, Д.С. Жук, В.А. Каргин. – Москва: Наука, 1966. – 256 с.
37. Липатов, С.В. Закономерности обезвоживания осадков биологических очистных сооружений с использованием полиэлектролитов и их смесей с изменяемой гидрофильностью [Текст]: автореферат диссертации на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 02.00.06 / Липатов Сергей Викторович. – Москва, 2007. – 127 с.
38. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства, получение, применение [Текст]: монографія / А.К. Запольский, А.А. Баран. – Ленинград, 1987. – 208 с.
39. Патент РФ 2135418 U, МПК CO2F 1/62, CO2F 1/58. Оpubл. 27.08.1999

40. Лиштван И.И. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов в водной среде [Текст] / И.И. Лиштван, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец, Г.С. Монич, Н.С. Глухова., В.Н. Алейникова // Химия и технология воды. – 2012. – т.34, № 5. – С. 359–369.
41. Гомеля М.Д. Визначення оптимальних умов очистки промивних вод гальванічних виробництв за допомогою аніоніту Ав-17-8 від хроматів [Текст] / М.Д. Гомеля, І.С. Сагайдак, В.М. Радовенчик // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1997. – №5. – С. 54–56.
42. Amara Mourad, Kerdjoudj Hacene. Separation and recovery of heavy metals using a cation-exchange resin in the pressure of organic macro-cations // Desalination. – 2004. – V. 168. – P. 195–200.
43. Гомеля Н.Д. Дезактивация низкоактивных стоков, содержащих изотопы Cs-137, комплексами гексацианоферрата калия с поликатионитами [Текст] / Н.Д. Гомеля, Т.В. Крысенко, О.Н. Терещенко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – №3. – С. 56–59.
44. Гончарук В.В. Влияние полигексаметиленгуанидина гидрохлорида на процесс коагуляционной очистки речных вод [Текст] / В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, Л.М. Олейник, Т.Н. Ситниченко // Химия и технология воды. – 2008. – 30, № 5. – С. 552 – 566.
45. Мітченко Т.Є., Порівняльні дослідження та вибір оптимального сорбенту для видалення надлишку полігексаметиленгуанідину з водних середовищ [Текст] / Т.Є. Мітченко, Н.В. Макарова, О.А. Шевчук, М.О. Сусь // Вісник Національного технічного університету «Харківський полі- технічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». Харків, 2010. – № 11. – С. 130–137.
46. Воинцева И.И. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид для очистки и обеззараживания воды как альтернатива реагентам-окислителям Часть1 [Текст] / И.И. Воинцева // Вода: химия и экология. – 2011. – № 7. – С. 39–45.
47. Мариевский В.Ф. Повышение химической безвредности питьевой воды [Текст] / В.Ф. Мариевский, Т.В.Стрикаленко, Ю.В.Нижник, А.И.Баранова,

- Т.Ю. Нижник // Між нар.конгрес «ЕТЕВК-2009»: зб. доповідей. Киев, 2009. – С. 93–96.
48. Воинцева И.И. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид для очистки и обеззараживания воды как альтернатива реагентам-окислителям Часть2 [Текст] / И.И. Воинцева // Вода: химия и экология. – 2011. – № 8. – С. 28–35.
49. Петушкова Ю.П. Полигексаметиленгуанидин для реставрации и консервации памятников истории и культуры [Текст] / Ю.П. Петушкова // Экологически безопасные полимерные биоциды. Материалы и технологии: Сб. статей. Вып.1. – М.: Институт эколого-технолог. проблем, 2000. – С.76.
50. Баранова Г.І. Порівняльні дослідження щодо формування резистентності (стійкості) мікроорганізмів при використанні дезінфектантів на об'єктах водопідготовки [Текст] / Г.І. Баранова, В.Ф. Марієвський, Ю.В. Нижник // VII міжнар. водний форум «Аqua Ukraine-2009» Київ, 2009. – С. 201–202.
51. Нижник Т.Ю. К анализу результатов применения реагента неокислительного действия «Акватон» на предприятиях водоподготовки [Текст] / Т.Ю. Нижник, Ю.В. Нижник, Т.В. Стрикаленко // Водопостачання та водовідведення . – 2009. – № 3. – С. 41–46.
52. Мариевский В.Ф., Сердюк А.М. Новые технологии водоподготовки с позиций концепции ВОЗ «управления рисками» [Текст] / В.Ф. Мариевский, А.М. Сердюк // Вода и водоочистные технологии. – 2006. – № 3 (19). – С. 23–29.
53. Нижник, Т.Ю. Вилучення іонів важких металів із водних розчинів з використанням азотовмісного полімерного реагенту [Текст]: диссертация на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.17.21 : / Нижник Тарас Юрійович. – К., 2007. – 192 с.
54. Пат. 017486 РФ, МПК CO2F 1/52, CO2F 1/50. Композиционный состав для очистки и обеззараживания воды [Текст] / Гетманцев С.В., Чесноков В.А., заявитель и патентообладатель Евразийское патентное ведомство. – 201300450; заявл. 17.04.13; опубл. 30.12.15.
55. Гевод В.С. Удаление железа из питьевой воды методами ординарной и активированной пузырьково-пленочной экстракции [Текст] / В.С. Гевод, И.Л.

- Решетняк, С.В. Гевод // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №6. – С.161–166.
56. Чмиленко Т.С. Образование бромфеноловым красным ионных ассоциатов и их взаимодействие с полигексаметиленгуанидином в водных растворах [Текст] / Т.С. Чмиленко, Е.А. Галимбиевская, Ф.А. Чмиленко // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – т. 5. № 1. – С. 19–28.
57. Билалов А.В Переход клубок-глобула в водных растворах кватернизованных производных поли-4-винилпиридина и додецилсульфата натрия [Текст] / А.В. Билалов, Манюров И.Р., Третьяковская А.Я., Барабанов В.П. // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Сер. А. т. 38. № 1. – С. 94–102.
58. Барсукова К.В. Использование твердых экстрагентов (ТВЭКсов) в радиохимии [Текст] / К.В. Барсукова, Н.Ю. Кремлякова, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1989. – т. 31. № 3. – С.1–8.
59. Якшин В.В. Методы получения твердых экстрагентов на основе краун-эфиров в полимерных матрицах [Текст] / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, Н.Г. Жукова, Б.Н. Ласкорин // Доклады Академии наук. – 1992. – т. 325. №4. С. 748–750.
60. Dadashev A.A. Sorption of Transition Metals by Silica Gel with Fixed Amide of Maleic Acid and Polyhexamethyleneguanidine on the Surface / A.A. Dadashev, V.A. Tertykh, E.S.Yanovskaya, K.V. Ryabchenko, K.V. Yanova, V.S. Kutyanina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – 83, №12. – P. 2110–2114.
61. Losev V.N. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenaso I for preconcentration and ICP-OES determination of metals in natural waters / V.N. Losev, O.V. Buyko, A.K. Trofimchuk, O.N. Zuy // Microchemical Journal. – 2015. – т. 123. № 1. – С. 84–89.
62. Лосев В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-шксихинолином-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмисионного определения металлов в природных водах [Текст] / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук // Аналитика и контроль. – 2009. – 13, №1. – С.33–39.

63. Trofimchuk A.K. Development of the Analytic Form of Reagents on the Basis of Silica Gel Impregnated with polyhexamethyleneguanidine Chloride / A.K. Trofimchuk, T.V. Maglyovana, V.N. Leshchenko // Polish journal of chemistry. – 2008. – T. 82, № 1–2. – С. 453–459.
64. Losev V.N. Palladium (II) and cobalt (II) sorption by polyhexamethylene guanidine and nitroso-R salt / V.N.Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, V.N.Leshchenko // Elsevier. – 2009. – 19. – С. 167–169.
65. Losev V.N. Test-systems on the basis of dispersed silicas, modified with polyhexamethylene guanidine and sulfoderivatives of organic reagents for determination of Cu, Fe, Co / V.N. Losev, S.L.Didukh // Journal of Siberian Federal University Chemistry. – 2010. – Т.3 №1. – С. 64–72.
66. Chmilenko T.S., Chmilenko F.A. (2012). Analytical chemistry of polyelectrolytes and their use in analysis], Dnipropetrovsk, Ukraine: izd-vo DNU (in Russian)
67. Гейровский Я., Основы полярография [Текст]: монографія / Я. Гейровский, Я. Кута // под ред. С.Г. Майрановского. – Москва: Мир, 1965. – 544 с.
68. Цьомко М.І., Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд) [Текст] / М.І. Цьомко, Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа // Методи дослідження речовин: методичний посібник. – Івано-Франківськ, Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2012.– 129 с.
69. Литвин Б.Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд) [Текст] / Б.Л. Литвин // Методи дослідження речовин: методичний посібник. – Івано-Франківськ, Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2009.– 134 с.
70. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура [Текст]: монографія / А.К. Бабко, А.Т.Пилипенко // Москва, 1968.– 389 с.
71. Янушевська О.І., Супрунчук В.І., Іванюк О.В. Вплив полігексаметиленгуанідина на ефективність фільтрування гідроксидів Pb(II) та Cd(II) з водних розчинів [Текст] // Химия и технология воды. – 2016. – 38, №5. – С. 497 – 507.

72. Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Нижник Т.Ю. Использование полигексаметиленгуанидина в процессе очистки сточных вод при регенерации кремнийсодержащего шлама [Текст] // Сборник научных трудов SWorld (РИНЦ Science index). – 2015. – том 14. – вып. №1(1). – С.3–5.
73. Мітченко Т.Є. та інш. Порівняльні дослідження та вибір оптимального сорбенту для видалення надлишку полігексаметиленгуанідину з водних середовищ [Текст] / Т.Є. Мітченко, Н.В. Макарова, О.А. Шевчук, М.О. Сусь // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 11. – С. 130 – 137.
74. Баранова В.И., Расчеты и задачи по коллоидной химии [Текст]: монография / В.И. Баранова, Е.Е. Бирик Е.Е., Н.М. Кожевникова Н.М., В.А. Малов – Москва, 1989. – 288 с.
75. Горелик С.С., Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст]. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скачков Ю.А. – М.: «Металлургия», 1970. – 366 с.
- 76 Термографія: Методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск: архит.-строит. ун-та, 2005. – 19 с.
77. Данилина Н.И. Численные методы. Учебник для техникумов: монография/ Н.И. Данилина, Н.С. Дубровская, О.П. Кваша, Г.Л. Смирнов, Г.И. Феклисов. – Москва, 1976. – 368 с.
78. Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Букет А.И. Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами Pb(II) [Текст] // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – том 30. – випуск №3(42). – С .205–208.
79. Кольтгоф И.М., Лингейн Дж.Дж. Полярграфия / пер. с англ. под ред. Виноградова А.П. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. Лит. – 1948. – 508 с.
80. Нижник В.В. Ассоциация ионов металлов с водорастворимым ПГМГхл / В.В. Нижник, Т.Ю. Нижник // Вопросы химии и хим. Технологии. –2006. – №6. – С. 120–124.

81. Повякель Н.И. К вопросу использования полимерных гуанидиновых соединений для снижения загрязнения водной среды тяжелыми металлами / Л.И. Повякель, А.И. Баранова, В.Ф. Мариевский, Н.Ф. Фалендыш, Ю.В. Нижник, В.Е. Кривенчук // 36 конф. «Нові технології та обладнання по переробці промислових відходів і їх медико-екологічне забезпечення». – Київ: 2001. – С. 94–96.
82. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений /под. ред. доктора хим.наук Ю.А. Пентина.— М. : "Мир", 1966 г. – 411 с.
83. Скопенко, В.В. Координаційна хімія [Текст] / В.В. Скопенко, Л.І. Савранський. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.
84. Скопенко, В.В. Практикум з координаційної хімії [Текст] / В.В. Скопенко, В.Я. Зуб. – К.: Вид. КНУ, 2003. – 300 с.
85. Гевод В.С., Решетняк И.Л., Гевод С.В. Удаление железа из питьевой воды методами ординарной и активированной пузырьково-пленочной экстракции // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №6. – С.161-166.
86. Янушевська О.І., Астрелін І.М., Іванюк О.В. Регенерація SiC кислотною обробкою шламу різання монокристалічного кремнію та реагентно-флокуляційне очищення утворених промивних вод // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – 2017. – вип. № 57. – С.22–26.
87. Гороновский И. Т. Краткий химический справочник [Текст] : 5-е изд., испр. и доп. / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч – К.: Наукова думка, 1987. – 833 с. – Бібліогр.: 563 с.
88. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
89. Плата за загрязнение водных объектов [Текст]: Учебное пособие – Вологда: ВоГТУ, 2006. – 64 с.

ДОДАТКИ
ДОДАТОК А
ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС ВИПАРНОЇ УСТАНОВКИ

Вихідні дані:

- об'єм отриманих промивних розчинів після реагентно-флокуляційного очищення (розчин CaCl_2): $V = 1,7 \text{ м}^3/\text{год}$;
- густина розчину CaCl_2 : $\rho = 1177 \text{ кг/т}$;
- вихідна концентрація розчину CaCl_2 : $a_1 = 10,7 \%$;
- кінцева концентрація розчину CaCl_2 : $a_2 = 50\%$;
- вихідна температура розчину CaCl_2 : $t_0 = 20^\circ\text{C}$;
- температура кипіння розчину CaCl_2 ($C(\text{CaCl}_2) = 50\%$) за нормальних умов:
 $t_{\text{кип.}} = 130^\circ\text{C}$;
- абсолютний тиск у випарнику: $P_a = 0,2 \text{ ат}$;
- абсолютний тиск гріючої пари: $P_{\text{пари}} = 1,4 \text{ ат}$;
- теплоємність розчину CaCl_2 ($C(\text{CaCl}_2) = 10,7\%$): $c_1 = 3610 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$;
- ентальпія вторинної пари при $0,2 \text{ ат}$: $i = 2610 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$;
- теплоємність води: $c_v = 4190 \text{ Дж/кг}$.

РОЗРАХУНОК ВИТРАТИ ТЕПЛОТИ НА НАГРІВАННЯ РОЗЧИНУ ТА ВИПАРОВУВАННЯ ВОДИ (ТЕПЛОВЕ НАВАНТАЖЕННЯ НА ВИПАРНИК)

1. Розрахувати кількість розчину CaCl_2 , який потрапляє на випаровування у випарник (G_1), (розрахунок ведеться на 1 тону шламу, яка піддалась вилуговуванню за 1 годину): $G_1 = \rho \cdot V = 1177 \cdot 1,7 = 2001,75 \text{ (кг)}$. (1)

2. Розрахувати температуру кипіння CaCl_2 ($t_{\text{кип.}}$ ") при $P_a = 0,2 \text{ ат}$ і концентрації $C(\text{CaCl}_2) = 50\%$.

Температурна депресія кипіння 50%-ного розчину CaCl_2 :
 $\Delta^{\text{атм}} = 130^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} = 30^\circ\text{C}$. Враховуючі k (коефіцієнт поправки) при $0,2 \text{ ат}$, який складає $k = 0,76$, уточнити температурну депресію: $\Delta' = 30^\circ\text{C} \cdot 0,76 = 22,8^\circ\text{C}$.
Прийняти гідростатичну депресію $\Delta'' = 3^\circ\text{C}$, а гідравлічну депресію $\Delta''' = 1^\circ\text{C}$,
тоді повна депресія: $\Delta = 22,8 + 3 + 1 = 26,8(^\circ\text{C})$. Температура кипіння води при

0,2 ат складає 59,7°C. Таким чином, температура кипіння 50%-ного розчину CaCl_2 при 0,2 ат складає: $t_{\text{кип.}}' = 59,7 + 26,8 = \mathbf{86,5} (^{\circ}\text{C})$;

3. Розрахувати кількість випареної води (W) і кількість концентрованого розчину CaCl_2 після випарювання (G_2).

$$W = G_1 \cdot (1 - (a_1 / a_2)). \quad (2)$$

$$W = 2001,75 \cdot (1 - (10,7 / 50)) = \mathbf{1573,37} \text{ (кг/год)}.$$

Тоді кількість 50%-ного розчину CaCl_2 складає:

$$G_2 = G_1 - W = 2001,75 - 1573,37 = \mathbf{428,38} \text{ (кг/год)}.$$

4. Розрахувати витрату теплоти (тепловий потік – $Q_{\text{г.п.}}$) та витрату гріючої пари ($G_{\text{г.п.}}$) на концентрування розчину CaCl_2 .

$$\text{Витрата теплоти: } Q_{\text{г.п.}} = G_1 \cdot c_1 \cdot (t - t_0) + W \cdot (i - c_v \cdot t). \quad (3)$$

$$Q_{\text{г.п.}} = (2001,75 / 3600) \cdot 3610 \cdot (86,2 - 20) + (1573,37 / 3600) \cdot (2610 \cdot 10^3 - 4190 \cdot 86,5) = \mathbf{1116445} \text{ (Вт) або } 960382 \text{ (ккал/год)}.$$

Таким чином, витрата гріючої пари на концентрування розчину CaCl_2 при теплоті випаровування $r_v = \mathbf{2359 \cdot 10^3} \text{ Дж/кг}$:

$$G_{\text{г.п.}} = Q_{\text{г.п.}} / r = (1116445 / 2359 \cdot 10^3) = 0,5 \text{ (кг/с)} = \mathbf{1703} \text{ (кг/год)}.$$

РОЗРАХУНОК КІЛЬКОСТІ РЕГЕНЕРОВАНОЇ ВТОРИННОЇ ПАРИ ТА ДОДАТКОВОЇ КІЛЬКОСТІ ТЕПЛОНОСІЯ

Розрахувати витрату гріючої пари, яка рекуперується для нагріву розчину CaCl_2 .

$$\text{Кількість рекуперованої пари: } G_{\text{пари рекуп.}} = (W \cdot (i - c_v \cdot t)) / r. \quad (4)$$

$$G_{\text{пари рекуп.}} = 982292 / (2359 \cdot 10^3) = 0,42 \text{ (кг/с)} = \mathbf{1499} \text{ (кг/год)}.$$

Отже, для випаровування наступної партії промивних розчинів (2001,75 кг) при 0,2 ат необхідно витратити $Q_{\text{г.п.}} = 1116445 \text{ (Вт)}$ (см. п.4), а гріючої пари витратити $G_{\text{г.п.}} = 1703 \text{ (кг/год)}$ (см. п.4).

$$\text{Витрата рекуперованої вторинної пари складає: } (1499 / 1703) \cdot 100\% = 88\%.$$

Таким чином, розрахунки свідчать, що рекуперована вторинна пара забезпечує 88% необхідної пари для концентрування наступної партії промивних розчинів.

Тоді, кількість теплоти ($Q_{п.г.}$), яку треба додатково надати за рахунок спалювання природного газу:

$$Q_{п.г.} = 0,12 \cdot 1116445 = \mathbf{133973,4} \text{ (Вт)},$$

де 0,12 – невиспачаюча частка необхідної теплоти (12%) до 100 %.

Тоді, додаткова кількість природного газу, яку потрібно витратити для концентрування розчину: $G_{п.г.}^* = Q_{п.г.}/r_{зг.}$ (5)

$$G_{п.г.}^* = 133973,4 / (31,8 \cdot 10^6) = 0,001 \text{ (м}^3/\text{с)} = 0,24 \text{ (м}^3/\text{хв)},$$

де $r_{зг.}$ – теплота згоряння природного газу (Дж/м³).

ДОДАТОК Б

РОЗРАХУНОК ВИТРАТ НА ВИЛУГОВУВАННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗІ КРЕМНІЙВМІСНОГО ШЛАМУ В РЕЖИМІ ПЕРЕМІШУВАННЯ ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

Вихідні дані:

- густина хлоридної кислоти (16,5%) при 20°C : $\rho_{\text{HCl}} = 1050 \text{ кг/м}^3$;
- частота обертання мішалки: $n = 40 \text{ об/хв}$;
- діаметр мішалки: $d = 1 \text{ м}$;
- динамічна в'язкість хлоридної кислоти: $\mu_{\text{HCl}} = (1,3 \div 1,4) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;
- густина твердої фази (SiC): $\rho_{\text{тв.}} = 3210 \text{ кг/м}^3$;
- густина рідкої фази (HCl): $\rho_{\text{рід}} = 1050 \text{ кг/м}^3$.

$$\text{Потужність, яка витрачається на перемішування: } N = E_{\text{ім}} \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5, \quad (1)$$

де $E_{\text{ім}}$ – модифікований критерій Ейлера;

ρ – густина рідини в мішалці, кг/м^3 ;

n – частота обертання мішалки, с^{-1} ;

d – діаметр мішалки, м.

Зв'язок між критерієм Ейлера та критерієм Рейнольдса визначається:

$$E_{\text{ім}} = \frac{c}{Re_{\text{м}}^k}, \quad (2)$$

де c , k – коефіцієнти, які визначаються дослідницькі для кожного типу мішалок.

$$\text{Критерій Рейнольдса визначається: } Re_{\text{м}} = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\mu_{\text{сусп.}}},$$

де μ – коефіцієнт динамічної в'язкості рідини.

РОЗРАХУНОК В'ЯЗКОСТІ ТА ГУСТИНИ СУСПЕНЗІЇ ЧАСТИНОК КРЕМНІЙВМІСНОГО ШЛАМУ В СЕРЕДОВИЩІ РОЗБАВЛЕНОЇ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

1. Обчислити в'язкість суспензії: $\mu_{\text{сусп.}} = \mu_{\text{рід.}} \cdot (1 + 4,5 \Phi)$, (3)

де $\mu_{\text{рід.}}$ – в'язкість 16,5% -ної хлоридної кислоти;

Φ – об'ємна частка твердої фази;

$$\mu_{\text{сусп.}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + 4,5 \cdot 0,86) = \mathbf{6,8 \cdot 10^{-3} \text{ (Па} \cdot \text{с)}}.$$

2. Обчислити густину бінарої системи (суспензії):

$$\rho_{\text{сусп.}} = \rho_{\text{тв.}} \cdot X \cdot \Phi + \rho_{\text{рід.}} \cdot (1 - \Phi) \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

де X, Φ – масова та об'ємна частки твердої фази;

$\rho_{\text{тв.}}, \rho_{\text{рід.}}$ – густини твердої та рідкої фази.

Таким чином: $\rho_{\text{сусп.}} = 3210 \cdot 0,94 \cdot 0,86 + 1050 \cdot (1 - 0,86) = \mathbf{2742 \text{ кг/м}^3}.$

РОЗРАХУНОК КРИТЕРІЮ РЕЙНОЛЬДСА, КРИТЕРІЮ ЕЙЛЕРА, ПОТУЖНОСТІ ЧОТИРЬОХЛОПАСНОЇ МІШАЛКИ ТА ДВИГУНА

1. Критерій Рейнольдса:

$$Re_m = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\mu_{\text{сусп.}}} = \frac{2742 \cdot 40 \cdot 1^2}{6,8 \cdot 10^{-3} \cdot 60} = \mathbf{268000}$$

2. Критерій Ейлера:

$$E_{im} = \frac{c}{Re_m^k} = \frac{8,52}{268000^{0,2}} = \mathbf{0,7},$$

де $k = 0,2$, $c = 8,52$ для чотирьохлопасної мішалки.

3. Потужність мішалки:

$$N = E_{im} \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5 = 0,7 \cdot 2742 \cdot (40/60)^3 \cdot 1^5 = \mathbf{568 \text{ (Вт)}}.$$

Поправка на шорсткість: $\eta_{\text{додатк.}} = 0,8$, тоді: $N_{\text{роб.}} = \frac{568}{0,8} = 710 \text{ Вт.}$

4. Потужність двигуна:

$$N_{\text{двиг.}} = K_3 \cdot \frac{N_{\text{роб.}}}{\eta} = 1,5 \cdot \frac{710}{0,95} = 1121 \text{ Вт,}$$

де η – коефіцієнт корисної дії;

$K_3 = 1,5$ – коефіцієнт запасу на випадок пускового моменту для лопасних мішалок.

ДОДАТОК В

РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

Вихідні дані:

Склад шламау:

$$C(\text{SiC}) = 80\%;$$

$$C(\text{Si}) = (7 \div 9)\%;$$

$$C(\text{Fe}) = (2 \div 9,6)\%;$$

$$C(\text{ПЕГ}) = (6 \div 8)\%.$$

1. Оцінювання вартості регенерованого карбіду кремнію та поліетиленгліколю.

В технології регенерації SiC з кремнійвмісного шламу хлоридною кислотою з 1 тони шламу регенерується 50 кг ПЕГ і 800 кг SiC. З врахуванням приблизної вартості: поліетиленгліколю повертається в цикл на суму 500 грн з однієї тони шламу, а регенерованого карбіду кремнію на 1500 грн. Таким чином, з 1 тони шламу можливо отримати економії в розмірі **2000** грн., а зі 100 тонн – **200** тис. грн.,

2. Витрати на регенерацію SiC.

Для переробки 1 тони шламу необхідно: 0,5 м³ хлоридної кислоти (приблизна вартість 5,88 грн/кг), в процесі якої утворюється 1,7 м³ промивних розчинів. Для очищення промивних розчинів необхідно 36,8 кг вапна (CaO) (приблизна вартість 9 грн/кг) і 17 г ПГМГ (приблизна вартість 380 грн/кг). Для відмивки шламу від ПЕГ необхідно 3,5 м³ води (приблизна вартість 5,5 грн/ м³).

Таким чином для процесу реагентно-флокуляційного очищення промивних розчинів необхідно: хлоридної кислоти на суму – 404 грн., вапна на суму 331,2 грн., ПГМГ на суму 11 грн., води – 20 грн, води для відмивки на суму 19,25 грн. Усього: **785,45** грн/ тону, а на 100 тонн – **78,545** тис. грн.

ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ЗБИТКІВ

Збиток від викидів забруднюючих домішок у водогосподарську ділянку підприємством розраховується за формулою [89]. Відповідно того, що

технологічна схема є періодичної дії, доцільно вести розрахунки на певну масу шламу, наприклад на 100 тони. Отже:

$$Y = 80 \cdot K_e \cdot M, \quad (1)$$

де Y – збиток від викидів забруднюючих домішок у водогосподарську ділянку підприємством, ум. грн./100 тони;

80 – середній питомий збиток, грн./ум. т;

K_e – коефіцієнт екологічної ситуації (для річки Дніпро складає 1,2);

M – приведена маса річного викиду домішок, ум.т/100 тони.

Приведена маса річного викиду домішок розраховується за формулою:

$$M = \sum_{i=1}^N A_i \cdot M_{\phi i}, \quad (2)$$

де M – приведена маса річного викиду домішок, ум. т/100 тони;

A_i – відносна небезпека i -го забруднюючого компонента, ум. т/т.;

$M_{\phi i}$ – фактична маса річного викиду, т/100 тони.

Фактична маса річного викиду розраховується за формулою:

$$M_{\phi i} = C_i \cdot Q, \quad (3)$$

де C_i – концентрація домішки у суміші, г/м³; Q – витрата стічних вод, м³/год.

Відносна небезпека i -го забруднюючого компонента розраховується за формулою:

$$A_i = 1/\Gamma DK_i. \quad (4)$$

$$\Gamma DK_{Fe} = 0,3 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Gamma DK_{Zn} = 5 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Gamma DK_{Cu} = 1 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Gamma DK_{Cd} = 0,001 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Gamma DK_{Pb} = 0,01 \text{ мг/дм}^3.$$

Розрахунок ведемо на 100 т шламу, тобто на 170 м³ промивного розчину. Склад промивного розчину наведено у таблиці.

Таблиця – Склад промивного розчину

Полютант	Концентрація, мас. %
Fe(III)	5,4
Cu(II)	0,127
Zn(II)	0,156
Cd(II)	0,022
Pb(II)	0,017

1. Відносна небезпека:

$$A_{Fe} = 1/0,3 = 3,33;$$

$$A_{Zn} = 1/5 = 0,2;$$

$$A_{Cu} = 1/1 = 1,0;$$

$$A_{Cd} = 1/0,001 = 1000;$$

$$A_{Pb} = 1/0,01 = 100.$$

2. Визначимо масу викиду домішок у промивному розчині, отриманих після очищення 100 т шламу:

а) в неочищених промивних розчинах:

$$M_{Fe} = 54 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \cdot 1,7 \text{ м}^3/\text{тону} \cdot 100 \text{ тони} = 9,18 \text{ кг/100 тони};$$

$$M_{Zn} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \cdot 1,7 \text{ м}^3/\text{тону} \cdot 100 \text{ тони} = 0,265 \text{ кг/100 тони};$$

$$M_{Cu} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \cdot 1,7 \text{ м}^3/\text{тону} \cdot 100 \text{ тони} = 0,216 \text{ кг/100 тони};$$

$$M_{Cd} = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \cdot 1,7 \text{ м}^3/\text{тону} \cdot 100 \text{ тони} = 0,037 \text{ кг/100 тони};$$

$$M_{Pb} = 0,17 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \cdot 1,7 \text{ м}^3/\text{тону} \cdot 100 \text{ тони} = 0,029 \text{ кг/100 тони}.$$

б) в очищених промивних розчинах маса річного викиду домішок, за умови повного 99,9% очищення, складає 0 кг/100 тони.

3. Визначимо приведену масу річного викиду до та після очищення:

а) до очищення:

$$M_{п} = 3,33 \cdot 9,18 + 0,2 \cdot 0,265 + 1 \cdot 0,216 + 1000 \cdot 0,037 + 100 \cdot 0,029 = 70,74 \text{ ум. кг/100 тони};$$

б) після очищення:

$$M_{п1} = 0 \text{ ум. кг/100 тони};$$

Розрахуємо збиток від викидів забруднюючих домішок:

а) до очищення у1:

$$y_1 = 80 \cdot 1,2 \cdot 70,74 = 6791,04 \text{ грн/100 тонн};$$

б) після очищення y_2 :

$$y_2 = 0 \text{ грн/100 тонн}.$$

1. Розрахунок попереджених збитків:

$$y_i = y_1 - y_2,$$

$$y_i = 6791,04 - 0 = \mathbf{6791,04 \text{ грн/100 тонн}}.$$

Отже, попереджені екологічні збитки від впровадження запропонованої технології очищення промивних розчинів від важких металів-поллютантів процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів складають понад **6791,04** грн/100 тонн шламу. Загалом, враховуючи економію на використанні регенованого карбіду кремнію та поліетиленгліколю, також на відсутності потреби утилізації кремнійвмісних шламів альтернативними методами і відвернення збитків від забруднення навколишнього середовища, запропонована технологія є економічно та екологічно доцільною. Розроблена технологія пройшла випробування на промисловому обладнанні ТОВ «Сольвент».